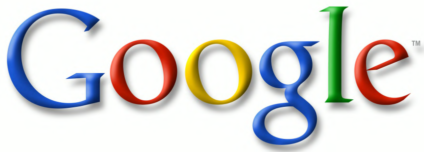


ANNUAIRE

DES

SCIENCES CHIMIQUES

OU

RAPPORT SUR LES PROGRÈS DES SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉ A L'ACADÉMIE DE STOKOLM

Par Berzélius

SUPPLÉMENT A SON TRAITÉ DE CHIMIE

Traduit en Français par H. D.



PARIS

THOMINE, LIBRAIRE,

RUE SAINT-JACQUES, 38

ÉRIQUE.

tait en 1788, :
eries, 18 cotonn
guildiveries.
aujourd'hui Por
ouvernement av:
is son nom con
lliers, ceux de
e, et de la Plai
1788, 140 sucr
eries, 22 cotonn
uildiveries.
ompris dans le
offrait alors 3 su
322 indigoteries

raient 11 sucreri
otonneries, 48 in

nt-Marc est le chef-lieu en
se font les embarquemens
que l'on comprend dans
Saint-Domingue.
Verretes, la Petite-Rivière

ent 43 sucreries, 22 en



que ci-d
44 indig
Vienne
Petit-Goa
en produc
kilomètres
viron 30 ki
Goave que
tie de la co
L'Anse-à
sucreries, 1
1 cacaoter

ANNUAIRE

DES

SCIENCES CHIMIQUES

PARIS. — IMPRIMERIE D'AMÉDÉE SAINTIN, RUE SAINT-JACQUES, 38.

ANNUAIRE

DES

SCIENCES CHIMIQUES

OU

RAPPORT SUR LES PROGRÈS DES SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉ A L'ACADÉMIE DE STOKOLM

Par Berzélius JJ

SUPPLÉMENT A SON TRAITÉ DE CHIMIE

Traduit en Français par H. D.



PARIS

THOMINE, LIBRAIRE,

RUE SAINT-JACQUES, 38

1837

ANNUAIRE

DES

SCIENCES CHIMIQUES.

CHIMIE INORGANIQUE.

MÉTALLOÏDES.

Soufre, sa densité à différentes températures.

OSANN (1) a examiné si le volume du soufre, à l'état de viscosité et de coloration plus intense, qu'il prend peu avant son point d'ébullition, est différent de celui qu'il occupe peu de temps avant sa solidification, lorsqu'il est à l'état de plus grande fluidité. Il a trouvé que sa dilatation marche avec l'élévation de température et que sa densité diminue de telle façon, que son poids spécifique, dans ces deux états de fluidité, est dans le rapport de 11 : 10.

Phosphore blanc.

J'ai mentionné, dans l'Annuaire pour l'année 1834, la nature de la croûte blanche qui se forme sur le phosphore lorsqu'on le garde long-temps sous l'eau, et qui paraît provenir d'un changement dans son état d'aggrégation, et non d'une combinaison avec l'eau ou ses parties constituantes. *Cagniard-Latour* (2) rapporte avoir conservé sous l'eau, du

(1) Poggend. Ann. XXXI, 33.
(2) L'Institut. 1834. n° 34.

phosphore dans deux tubes fermés à la lampe, dont l'un renfermait de l'eau contenant de l'air, et l'autre de l'eau qui en était exempte; déjà au bout d'un mois, le phosphore renfermé dans le tube, dont l'eau contenait de l'air, s'était couvert d'une croûte blanche; l'autre, au contraire, n'en laissait voir aucune trace.

Présence de l'arsenic et de l'antimoine dans le phosphore.

Wittstock (1) a trouvé que le phosphore du commerce contient quelquefois de l'arsenic. Son aspect n'en est pas changé; seulement la couche, immédiatement en contact avec la croûte blanche extérieure, est plus noire que l'intérieur de la masse. Du reste, ce phosphore est cristallin à froid et aussi flexible à chaud que le phosphore pur, et complétement soluble dans le sulfure de carbone. Mais la dissolution laisse déposer, au bout de quelque temps, un précipité rouge, qui consiste en sulfure d'arsenic (réalgar), sulfure de carbone et oxide de phosphore. Il est impossible de purifier ce phosphore d'arsenic, par la distillation ou en le traitant par l'acide nitrique, ajouté en petites quantités. La manière la plus simple pour découvrir sa présence est de transformer le phosphore en acide phosphorique au moyen de l'acide nitrique, et de faire passer à travers la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite complétement l'arsenic.

Wittstock a découvert, en outre, dans le cours de ses recherches, qui se sont étendues à plusieurs espèces de phosphore du commerce, qu'il contient quelquefois d'autres substances étrangères. Un phosphore du commerce pris en France, était couvert d'une croûte gris-jaunâtre, et avait une cassure d'une couleur foncée presque noire, qui ne se perdait pas, comme dans les modifications noires du phosphore déjà connues. L'analyse prouva qu'outre des traces d'arsenic, de bis-

(1) Poggend. Ann. XXXI. 126.

muth, de plomb, de cuivre, de fer et de charbon, il contenait une quantité considérable d'antimoine, précipité par l'hydrogène sulfuré de la dissolution de l'acide phosphorique, avec une couleur orange foncée. *Wittstock* pense que la présence de ces corps est due à l'emploi, dans la préparation de l'acide phosphorique par les os calcinés, d'un acide sulfurique impur, contenant de l'arsenic et de l'antimoine, qui proviennent des pyrites, dont on retire le soufre par distillation.

La vérité de cette opinion a été plus tard complétement démontrée par *Wackenroder* (1), qui a fait voir qu'un acide sulfurique, contenant de l'arsenic, sépare des os calcinés un acide phosphorique qui en contient aussi, d'où provient la présence de ce corps dangereux dans le phosphate de soude préparé par les pharmaciens.

Hydrogène phosphoré.

J'ai eu occasion de rapporter dans plusieurs des Annuaires précédens, diverses expériences sur l'hydrogène phosphoré. On admettait d'abord l'existence de deux combinaisons, en proportions différentes; plus tard on en admit plusieurs, et enfin on trouva qu'il n'y en avait qu'une seule, présentant deux modifications, l'une spontanément inflammable, l'autre privée de cette propriété, suivant la manière dont le gaz était préparé. *Graham* (2), dont j'ai mentionné l'année dernière le beau travail sur les acides phosphoriques, et qui par suite de ce travail a été conduit à regarder comme problématique l'existence des corps isomères, a fait de nouvelles recherches sur ce gaz. Le but de ces expériences était d'examiner si cette propriété de s'enflammer spontanément, n'était pas due à la présence d'une autre substance; elles l'ont conduit à des résul-

(1) Pharm. Centralbl. 1834. nº 32. p. 502.
(2) L. and Ed. Phil. Mag. V. 401.

tats très-remarquables. Déjà auparavant on avait soupçonné que l'hydrogène phosphoré devait ce caractère à une petite quantité de phosphore, s'y trouvant mêlé, soit à l'état d'extrême division, soit à celui de vapeur; mais *Graham* ayant décomposé, par quelques étincelles électriques, une partie du gaz en hydrogène et en phosphore, qui restait à l'état de vapeur, trouva que le reste de l'hydrogène phosphoré n'était pas devenu spontanément inflammable à l'air. Lorsque du gaz recueilli sur l'eau ou le mercure perd cette propriété, il dépose un corps jaunâtre, qui contient du phosphore dans un état tel, que ni l'alcool, ni l'éther, ni les alcalis, ne peuvent le dissoudre, mais que le chlore et l'acide nitrique peuvent l'oxider lorsqu'on porte dans de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, un corps poreux, un morceau de gypse, par exemple, qui contient de l'air atmosphérique, et avec lequel le gaz vient peu à peu en contact; on voit se former autour de ce corps une fumée, et au bout de quelque temps le gaz est tout-à-fait passé dans l'autre modification. Plusieurs autres gaz lui enlèvent aussi cette inflammabilité; mais la quantité nécessaire pour produire cet effet est très différente pour les différens gaz; ainsi, pour un volume d'hydrogène phosphoré, il en faut 5 d'hydrogène, 3 d'azote, 2 d'acide carbonique, 1 de gaz oléfiant, 1/2 d'hydrogène sulfuré, 1/3 d'ammoniaque, 1/10 d'oxide d'azote et 1/20 d'acide hydrochlorique. Pourtant, pour le même gaz, cette quantité varie légèrement; pour enlever entièrement à l'hydrogène phosphoré cette inflammabilité, elle doit être quelquefois moindre, quelquefois plus grande. Du charbon de bois chauffé au rouge et éteint sous le mercure ou de l'argile bien cuite, et refroidie de la même manière, et mis en contact avec le gaz, en absorbent une légère quantité, sans que ce qui reste soit immédiatement modifié. Mais au bout d'une demi-heure ou d'une heure, toute inflammabilité a disparu. Du charbon, en volume de 1/50 ou 1/60 du gaz, la lui enlèvent souvent en 5 minutes. Du charbon éteint dans l'eau ne produit aucun effet. *Graham* essaya en vain d'obtenir un corps qui pût le conduire à une conclusion, en chauffant sous l'eau

un charbon, qui avait absorbé du gaz et en avait changé en d'autre gaz non inflammable. Le charbon ne laissa échapper que de l'hydrogène phosphoré.

Si l'on reçoit le gaz sur du mercure, dans un cylindre de verre, humecté à l'intérieur avec une dissolution de potasse, il est toujours modifié, mais seulement au bout de quelques heures. On peut pourtant douter de l'action de la potasse dans cette circonstance; car une des méthodes, pour se procurer le gaz spontanément inflammable, consiste à faire bouillir du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse. Si le cylindre de verre a été humecté avec une forte dissolution d'acides phosphorique ou phosphoreux, au lieu de l'être avec de la potasse, on voit la couche liquide, qui couvre les parois, se troubler, devenir laiteuse, et, au bout de quelques instans, le gaz est entièrement passé dans la modification non inflammable. Les acides sulfurique et arsenique produisent le même effet; mais le premier absorbe en même temps un peu de gaz, et le second commence bientôt à former de l'arsenic phosphoré. Les acides étendus agissent à peu près de la même manière, quoique plus lentement. L'alcool d'une densité de 0,85 absorbe la moitié de son volume de gaz, l'éther deux fois son volume, l'huile de térébenthine 3 fois 1/2. Mais cette dernière substance, de même que toutes les huiles volatiles, même en très-petite quantité, lui enlèvent son inflammabilité en peu de minutes. Cette action est tellement prononcée, que si le mercure de la cuve contient une trace d'une huile volatile, le gaz, au bout d'une ou de plusieurs heures, a complétement changé de caractère. L'éther est moins énergique, l'alcool encore moins. Une légère quantité de potassium ou de son amalgame, fait disparaître, au bout de quelques instans, le caractère distinctif de ce gaz. 50 livres de mercure, qui ne contiennent qu'un grain de potassium en dissolution, ne peuvent déjà plus servir à conserver de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le zinc, l'étain et leurs amalgames sont sans action sur ce gaz. L'oxide de mercure est dans le même cas; mais l'oxidule et l'acide arsenieux lui enlèvent rapide-

ment son inflammabilité. *Graham* conclut, de ces expériences, que le gaz doit contenir une matière oxidante, dont la plus petite quantité suffit pour lui donner cette propriété.

Quoique *Graham* n'ait pu déterminer le corps qui donne à l'hydrogène phosphoré l'inflammabilité spontanée, il est pourtant parvenu à communiquer cette propriété à du gaz qui l'avait perdue, ou à du gaz qui ne l'avait jamais possédée, tel que celui qu'on obtient par la décomposition de l'acide hypophosphoreux, par l'addition d'une quantité infiniment petite d'un corps oxidant. Voici la suite de ces expériences intéressantes : *Graham* mêla du gaz qui avait perdu son inflammabilité, avec de l'hydrogène, dégagé au moyen de l'acide sulfurique. Il fit le mélange en proportions différentes, variant depuis 1/3 du volume de l'hydrogène phosphoré, jusqu'à 3 fois son volume, et toutes les fois le gaz devint spontanément inflammable. Cette expérience répétée, ne réussit plus. Le gaz employé la première fois, avait été recueilli au moment où l'acide commençait à agir sur le zinc; celui qui avait servi pour la seconde expérience, était le produit d'une action plus prolongée. *Graham* essaya alors le gaz obtenu, en employant du zinc et de l'acide muriatique. Cet hydrogène n'avait aucun effet sur l'hydrogène phosphoré. Il en fut de même pour de l'hydrogène produit par l'amalgame de potassium, par la décomposition de la vapeur d'eau au moyen de fer chauffé au rouge, ou bien par la décomposition électrique. Maintenant il se présentait cette question : l'acide sulfurique contenait-il quelque corps étranger, qui accompagne l'hydrogène dégagé au commencement de l'opération, et communique au gaz la propriété de s'enflammer spontanément? Pour la résoudre, il recueillit de l'hydrogène phosphoré non inflammable sur de l'acide sulfurique, étendu de trois fois son poids d'eau et refroidi; le gaz devint spontanément inflammable. L'acide, après avoir été étendu, possédait une odeur d'acide nitreux. Or, par suite du procédé dont on prépare l'acide sulfurique, ce dernier contient toujours une certaine quantité d'acide nitrique, quantité diminuée, il est vrai, par la concentration,

mais pourtant toujours assez forte pour être sensible dans l'acide le plus concentré. L'acide nitrique ou quelqu'autre combinaison de l'azote avec l'oxigène, serait-il le corps qui, mélangé à l'hydrogène, rend le gaz phosphoré spontanément inflammable? *Graham* laissa l'acide étendu et refroidi exposé à l'air pendant quelques heures, dans un vase plat, jusqu'à ce que l'odeur d'acide nitreux eût tout-à-fait disparu. Il recueillit alors sur cet acide de l'hydrogène phosphoré non inflammable, et le gaz ne changea pas de nature. Le fil était donc trouvé. Un morceau de tube de thermomètre, contenant un peu d'acide hyponitrique concentré, fut introduit à la surface du mercure sur lequel le gaz avait été recueilli. Il se dégagea une quantité très minime d'une fumée faible. Au bout de quelque temps, l'action de l'acide sur le mercure devint évidente; l'hydrogène phosphoré n'était pas devenu spontanément inflammable. Une plus grande quantité du même gaz fut introduite, et le mélange manifesta cette propriété au plus haut degré. Au commencement, la proportion d'acide était trop forte; son action est donc comprise entre un maximum et un minimum. L'expérience réussit immanquablement, si l'on opère de la manière suivante : on laisse tomber dans un tube une goutte d'acide nitrique, coloré en rouge, ou bien blanc et concentré; on le remplit ensuite de mercure et le place renversé dans la cuve. L'action de l'acide sur le mercure fait développer du gaz. On fait alors entrer dans le tube un pouce cube d'hydrogène ou d'hydrogène phosphoré; on obtient ainsi un gaz qui contient peut être 1/20 de son volume de la combinaison gazeuse de l'azote avec l'oxigène, qui rend le gaz spontanément inflammable. Une partie de ce mélange, ajoutée à 50 ou 60 parties d'hydrogène phosphoré non inflammable, le modifie si complétement, que pas une bulle ne manque de s'enflammer au contact de l'air. On n'observe aucune fumée au moment où le gaz actif vient en contact avec l'autre. D'après *Graham*, la meilleure proportion de cet acide gazeux de l'azote, qu'il appelle constamment acide nitreux (nitrous acide), est comprise entre 1/1000 et 1/10000 du volume de l'hydro-

gène phosphoré; 1/100 est déjà trop, car alors il n'y a aucune trace d'inflammabilité spontanée.

L'oxide d'azote, en grande ou en petite quantité, ne possède pas du tout cette propriété, ce qui est d'autant plus singulier que c'est précisément ce gaz qui, au contact de l'air, forme dans le mélange les plus hauts degrés d'oxidation de l'azote, $N^2 O^3$ et $N^2 O^4$, qu'on pourrait dans cette occasion supposer les plus efficaces. L'oxide de chlore Cl, oxide aussitôt le phosphore, et il forme simultanément de l'acide hydrochlorique et de l'acide phosphorique.

L'hydrogène phosphoré, rendu spontanément inflammable au moyen d'une combinaison d'azote et d'oxigène, possède les propriétés suivantes : conservé sur l'eau, il garde cette inflammabilité plus long-temps que lorsqu'il est recueilli sur le mercure. Dans ce dernier cas, il ne conserve ce caractère que pendant six à vingt-quatre heures, suivant la quantité du corps actif que le mercure décompose peu à peu. Dans ce cas, ce corps produit un effet tout-à-fait contraire à celui qui est mentionné plus haut. Le charbon, les corps poreux, les huiles volatiles, l'amalgame de potassium, lui enlèvent cette propriété aussi rapidement qu'au gaz spontanément inflammable ordinaire. L'acide phosphoreux produit le même effet, mais non l'acide phosphorique. L'action de la potasse est la même sur tous les deux. Il paraît hors de doute que, dans les deux cas, la cause de l'inflammabilité spontanée est de même nature, et qu'on doit ainsi l'attribuer à la présence accidentelle d'un gaz étranger; mais quel est ce gaz dans l'hydrogène phosphoré ordinaire? *Graham* pense que c'est un oxide de phosphore $= Ph\,O^2$ ou $Ph^2\,O^4$, analogue par conséquent à l'oxide actif de l'azote. Dans le cas même où la supposition qu'un semblable oxide puisse être produit par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium ne serait pas prématurée, on ne pourrait pourtant pas s'expliquer pourquoi sa formation aurait lieu plus tôt quand on emploie de l'eau tenant de l'ammoniaque en dissolution, que par l'action d'eau contenant de la potasse. Néanmoins le gaz obtenu dans le premier cas est spontané-

ment inflammable, et celui recueilli dans le second est tout-à-fait dénué de cette propriété.

Les résultats de ce travail ne sont pas moins d'une grande importance théorique, non pas par rapport à la question de savoir s'il existe ou non deux modifications isomères de l'hydrogène phosphoré, ce qui est d'un intérêt tout-à-fait secondaire, mais à cause des éclaircissements qu'il nous donne sur l'influence de corps, qui n'existent qu'en quantités à peine appréciables, et qui, sans entrer eux-mêmes dans les combinaisons, les déterminent pourtant entièrement. Dans la chimie organique, je reviendrai plus en détail sur ce sujet.

H. Rose (1) a démontré que l'hydrogène phosphoré produit, en faisant bouillir une dissolution de potasse dans l'alcool avec du phosphore, n'est pas spontanément inflammable. Il contient une très-petite quantité d'hydrogène, et on se le procure de cette manière très-facilement. Les parties constituantes de l'alcool ne prennent aucune part à sa formation. L'hydrogène qui se dégage pendant l'ébullition provient de l'oxidation, aux dépens de l'eau, d'une partie de l'acide hypophosphoreux, qui se transforme en acide phosphorique. Cet inconvénient est beaucoup moindre, quand on emploie de l'alcool; car il ne se précipite que très-peu de phosphate. Cette méthode est en outre la meilleure pour préparer des hypophosphites. Il suffit, pour se procurer de l'hypophosphite de potasse pur, d'étendre la dissolution restante d'une plus grande quantité d'alcool, de secouer le liquide avec du carbonate double de potasse, afin de changer en carbonate la potasse en excès, et de séparer l'alcool par la distillation au bain-marie.

Chlore et Hydrogène.

Suckow (2) a montré qu'il faut une vive lumière solaire

(1) Poggend. Annal. XXXII. 467.
(2) Ibid. 394.

pour enflammer un mélange d'hydrogène et de chlore, en volumes égaux, ou contenant de l'hydrogène en excès, mais qu'au contraire la lumière diffuse d'un ciel nuageux suffit pour opérer la combinaison, s'il y a un excès de chlore, par exemple, dans la proportion de 3 à 2. Cet effet a même lieu quand on emploie des vases de verre vert. L'explication donnée par *Suckow*, que l'augmentation d'acidité due à l'excès du chlore, facilite la combinaison, rappelle la méthode physico-philosophique développée dans la science, à un temps qui est heureusement passé.

Gros cristaux d'iode.

Marchand (1) et *Joss* (2) ont prouvé que l'acide hydriodique dépose peu à peu, par la décomposition libre, des cristaux d'iode qui peuvent devenir très-considérables. Le premier a mesuré les angles de ces cristaux, qui sont des octaèdres à base rhombe et qui, par le développement de deux plans tronqués, se convertissent en tables. J'ai aussi obtenu des cristaux d'iode d'une pareille dimension. Ils se formèrent pendant le courant de plusieurs années dans une bouteille, où j'avais rassemblé différentes dissolutions contenant de l'iode. Je les conserve depuis 12 ans, sous une petite quantité du liquide dans lequel ils se sont formés.

Fluore.

On sait que le fluore est celui de tous les corps qui paraît exercer, du moins à une basse température, les affinités les plus puissantes. Aussi, quoique l'expérience de *Davy* nous ait appris que le fluorure d'argent est décomposé par le chlore, il ne nous a pas encore été possible d'isoler le fluore; car, au moment où il devient libre, il se combine avec tous

(1) Poggend. Annal. XXXI. 546.
(2) Journ. f. prakt. Ch. I. 133.

les corps qui l'environnent. Dans une courte conversation que j'eus avec *H. Davy*, quelques années avant sa mort, il me dit, à propos de ce corps insaisissable, qu'il avait l'intention de se faire faire des appareils de spath fluorique, pour tenter de nouvelles expériences. Malheureusement cette idée n'a pas été mise à exécution. Dernièrement, *Aimé* (1) a fait une expérience semblable, intéressante, quoique malheureuse. Le caoutchouc résiste, comme on sait, à l'action des agents les plus énergiques, tels que le chlore, l'acide muriatique, la potasse caustique, l'acide sulfurique concentré, etc. etc. Comme il n'est composé que de deux éléments, de carbone et d'hydrogène, il est beaucoup plus stable. *Aimé* enduisit intérieurement de caoutchouc un ballon de verre, le fit sécher, le remplit de chlore et y introduisit du fluorure d'argent. Il se forma aussitôt de l'acide hydrofluorique par la décomposition du caoutchouc, qui se carbonifie autour et au-dessous du chlorure d'argent. Le fluore lui enleva ainsi son hydrogène.

Carbone; inflammation spontanée du charbon.

J'ai déjà parlé souvent, dans ces Annuaires, de l'inflammation spontanée du charbon pulvérisé, dans les fabriques de poudre. *Hadefield* (2) a décrit différents accidents de cette nature, entièrement analogues à ceux que j'ai mentionnés dans l'Annuaire pour 1832. *Davy* cherche à les expliquer par l'oxidation du potassium, réduit pendant la carbonisation, qui enflammerait la masse. Il y a beaucoup d'objections à faire à cette explication. La température nécessaire pour la préparation du charbon destiné à la fabrication de la poudre, n'est pas assez haute pour réduire le potassium, et quand même ce dernier serait réduit, il aurait bien le temps de s'oxider pendant la pulvérisation du charbon, opération qui est fort lon-

(1) Annales de Ch. et de Phys. LV. 443.

(2) Annales de Pharmacie. X. 130, 134.

gue. Dans cette occasion, la température de la masse s'élève progressivement dans les points où elle est en contact avec l'air. Il est impossible d'admettre que cette élévation de température soit due à l'oxidation du potassium. En outre, a-t-on jamais trouvé que du charbon nouvellement rougi et refroidi dégageât de l'hydrogène?

Sulfure de carbone, sa préparation.

Pleischl (1) a examiné les différentes méthodes pour préparer le sulfure de carbone. Celle donnée par *Brunner* est fondée sur le meilleur principe, mais elle est difficile d'exécution; car il faut une adresse plus qu'ordinaire pour construire, au moyen de deux creusets et de deux tubes de porcelaine, une cornue tubulée, qui ne laisse rien échapper par les fentes, comme *Pleischl* l'a trouvé. Ainsi cette méthode n'est pas à la portée de tout le monde. Ce chimiste la modifia de la manière suivante: il prit une cornue de grès, comme on en trouve dans le commerce; il plaça dans la tubulure un tube de porcelaine d'un pied et demi de long, qu'il fit descendre jusqu'à environ 1 pouce 1/2 du fond de la cornue, et qu'il fixa au moyen d'un lut composé d'argile et de sable. La cornue fut ensuite remplie par le col, de morceaux de charbons gros comme des noisettes et posée dans un fourneau convenable. On adapta à son col un ballon tubulé : ce qui ne se condensa pas dans ce dernier, passa dans un second refroidi artificiellement. Tous les deux contenaient de l'eau. La cornue était inclinée dans le fourneau de cette façon que le prolongement du tube de porcelaine se trouvait hors du courant d'air chaud. L'ouverture en fut fermée hermétiquement, au moyen d'un bon bouchon. Lorsque la cornue fut bien rouge, *Pleischl* y fit tomber du soufre par intervalle et en petites quantités. Ce corps venant en contact avec le charbon, qui occupe le fond

---

(1) Baumgartners Zeitschrifs. III. 97.

de la cornue, se change en gaz, et, comme tel, est obligé de traverser la masse de charbons chauffée au rouge, et se combine presque entièrement avec du carbone. Si la cornue n'est pas trop petite, on peut se procurer en quelques heures environ deux livres de sulfure de carbone qui, rectifiées, donnent 18 à 20 onces de produit pur.

Eau, sa compressibilité.

Oersted (1) a continué ses expériences sur la compressibilité de l'eau, et elles confirment aussi bien ses recherches précédentes, que celles faites par d'autres sur le même sujet, d'une manière qui ne laisse rien à désirer. Mais il se présentait un autre point à examiner, savoir la propriété de l'eau d'avoir, à des températures différentes, une compressibilité inégale, de telle façon qu'elle est moins compressible à une haute qu'à une basse température. Les nouveaux résultats obtenus par *Oersted* font disparaître cette anomalie; il suffit d'échauffer l'eau de 1/40 de degré centigrade pour chaque atmosphère de pression. Il est facile d'expliquer les différences trouvées d'abord par le peu d'influence qu'ont de légères variations de température sur le volume de l'eau, quand elle est à la température de son maximum de densité auquel point les expériences sur la compression donnent les résultats les plus uniformes.

Acide sulfurique contenant de l'arsenic.

Wackenroder (2) a attiré l'attention sur le fait suivant : On trouve dans le commerce de l'acide sulfurique (fabriqué probablement en Bohême) qui contient une quantité considérable d'arsenic, à l'état d'acide arsenieux, et même jusqu'à un certain point à celui d'acide arsenique. Il est impossible de

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 361.
(2) Pharm. Centralbl. 1834, nº 32. p. 499.

l'en purifier par la distillation; car l'acide arsenieux est assez volatil pour passer en même temps que les vapeurs d'acide sulfurique. *Wackenroder* trouva aussi dans l'acide distillé de l'arsenic, dans la proportion de 1 grain de sulfure d'arsenic pour 1 livre d'acide sulfurique. Pour découvrir l'arsenic dans un pareil acide, il l'étend de 6 à 8 fois son poids d'eau, y ajoute une dissolution d'acétate de plomb, laisse déposer le sulfate formé, et fait ensuite passer à travers le liquide un courant d'hydrogène sulfuré; il bouche la bouteille et la laisse en repos pendant quelque temps, et le sulfure d'arsenic se forme peu à peu et se dépose. C'est probablement à cet arsenic qu'est due la présence de ce métal dans le phosphore du commerce, dont on a parlé plus haut. On le retrouve même dans différentes préparations pharmaceutiques, par exemple, dans l'acide muriatique, le soufre précipité et le soufre doré; pour préparer ce dernier, le mieux est de se servir d'un acide étendu, auquel on a mêlé auparavant un peu de dissolution de foie de soufre, et qu'on a laissé redevenir clair dans un endroit chaud et dans un vase fermé. *Wackenroder* ne trouva pas d'acide arsenique dans l'acide tartrique cristallisé, mais il y découvrit un peu de plomb. On voit, d'après cela, de quelle importance il est dans la jurisprudence criminelle d'employer, pour la découverte de l'arsenic, des acides muriatique et sulfurique qui en soient parfaitement exempts.

Présence de l'arsenic dans l'acide phosphorique.

A propos de ces faits, il faut encore observer, que les substances contenues dans le phosphore impur, peuvent passer comme acide arsenique, oxide d'antimoine, etc. etc., dans l'acide phosphorique. Comme cet acide est souvent employé intérieurement, sa pureté est d'une extrême importance. Il est donc nécessaire de saturer la dissolution de l'acide avec de l'hydrogène sulfuré, de la laisser digérer dans un vase bouché et dans un endroit chaud, pendant quelques jours, et ensuite de filtrer, pour séparer la plus petite trace de ces métaux.

L'acide, ainsi traité, doit, bien entendu, ne pas contenir d'acide nitrique. On doit soumettre à la même épreuve l'acide phosphorique retiré des os calcinés, qui sert à la préparation du phosphate de soude.

Euchlorine; elle n'existe pas.

J'ai parlé, dans l'Annuaire de 1833, des expériences de *Soubeiran*, qui le conduisirent à regarder l'euchlorine de *H. Davy* comme un mélange de chlore et d'un oxide d'un rang plus élevé $Cl^2 O^3$.

J. Davy (1) a répété les expériences de feu son frère dans le but de les vérifier. L'argument qui avait engagé ce dernier à considérer l'euchlorine comme une combinaison fixe, et non comme un mélange de chlore et d'un oxide plus riche en oxigène, était le suivant : Le chlore, à l'état libre, est absorbé par le mercure et se combine avec le clinquant avec dégagement de lumière, phénomènes qui ne sont pas produits par l'euchlorine. Les expériences de *Soubeiran* et les conclusions très-vraisemblables qu'il en avait tirées, engagèrent *J. Davy* à répéter les expériences de son frère, qu'il trouva justes. Mais ayant remarqué l'avidité avec laquelle le mercure absorbe le chlore pur, et qui est telle qu'il est impossible de recueillir de gaz, tandis que l'euchlorine restait en contact avec le mercure sans que la surface de ce métal perdît son éclat, l'idée lui vint d'y ajouter encore un volume de chlore pour voir si celui-ci serait immédiatement absorbé; mais cela n'eut pas lieu, même quand la quantité de chlore pure s'élevait à 50 o/o. De l'argent en feuille se ternit à peine dans le mélange des deux gaz, et du zinc laminé ne parut nullement attaqué. Il est donc évident, dit-il, que l'oxide de chlore $Cl^2 O^3$ a la propriété d'empêcher l'action du chlore sur le mercure et les autres métaux, et qu'on n'a aucune raison pour soutenir l'existence de l'eu-

(1) Ed. N. Phil. Journ. XVII. 34.

chlorine, en contradiction avec les expériences décisives de *Soubeiran*.

Euchlorine, sa renaissance sous le nom d'acide hypochloreux.

Balard (1) s'est occupé de recherches sur la combinaison blanchissante contenue dans le chlorure de chaux, et les différents sels que le chlore forme avec les bases, à la température ordinaire. Il a prouvé l'existence, dans ces combinaisons, d'un acide composé de deux atomes de chlore et d'un d'oxigène, correspondant ainsi, non à l'acide phosphoreux, mais à l'acide hypophosphoreux, et qu'il a nommé par conséquent *acide hypochloreux*. Il a tout-à-fait la même composition que l'euchlorine, et semble ainsi prouver que les raisons sur lesquelles on s'est appuyé pour nier l'existence de ce dernier corps, ne sont pas décisives.

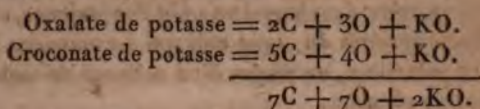
Voici la meilleure manière de préparer cet acide : on fait entrer du chlore dans une grande bouteille, de manière à la remplir entièrement de ce gaz, et on y introduit, en léger excès, un mélange d'oxide rouge de mercure pulvérisé très-fin, avec 12 parties d'eau. Le gaz est aussitôt très absorbé avec une grande avidité. Les produits sont du chloride basique de mercure, insoluble, et de l'acide hypochloreux qui s'est formé en s'emparant de l'oxigène de l'oxide de mercure. On le purifie par la distillation ; et si on désire l'avoir plus concentré, on recueille à part ce qui passe en premier. Cette opération doit être faite au bain-marie, pour empêcher la décomposition de l'acide. Pour se procurer l'acide gazeux, il suffit de faire parvenir au haut d'une petite cloche de verre pleine de mercure, environ 1/50 du volume de cette cloche d'acide hypochloreux liquide, et d'introduire ensuite un volume égal de nitrate de chaux, qui s'empare aussitôt de l'eau et fait dégager l'acide avec effervescence. On peut le conserver ainsi sur le mercure, qui ne le décompose pas immédiatement, ou

---

(1) Journ. de Pharm. XII. 661.

mieux sur une dissolution concentrée du sel de chaux. Ce gaz est jaune, un peu plus foncé que le chlore; il répand la même odeur que le chlorure de chaux décomposé par l'acide nitrique. L'eau en prend plus de 100 fois son volume; le mercure l'absorbe plus lentement et se change alors en oxidule et en chlorure. Exposé à une température un peu élevée, il se décompose avec une violente explosion, et son volume s'augmente dans la proportion de 1 à 1 1/2; et si on fait absorber le chlore par de la potasse caustique, il reste 1/2 volume d'oxigène. C'est de cette manière que sa composition a été déterminée. La lumière du soleil le décompose sans explosion; mais lorsqu'il se trouve mêlé à de l'hydrogène, elle le fait facilement détonner. Les métaux pulvérisés l'absorbent et le tranforment en un mélange d'oxide et de chlorure; cette décomposition est souvent accompagnée d'une explosion, surtout si on opère sur une assez grande quantité. Le charbon l'absorbe aussitôt, mais détonne à l'instant par suite de la chaleur développée. La dissolution aqueuse est jaunâtre et possède la même odeur que le gaz; elle brunit la peau, blanchit les couleurs végétales, se conserve dans l'obscurité et à la température ordinaire de l'air; mais elle est décomposée par la lumière et la chaleur en chlore et en acide chlorique. Elle transforme le brôme et l'iode en acides, en dégageant du chlore. L'hydrogène, l'azote et le charbon n'exercent sur elle aucune action. Très-peu de métaux agissent sur lui avec énergie, excepté pourtant le fer, qui se transforme en chloride basique. La dissolution est décomposée par l'argent en chlorure d'argent et en oxigène. Le cuivre et le mercure s'y convertissent lentement en chlorides basiques. Les oxidules sont transformés par elle en oxides ou péroxides. Les corps organiques sont oxidés plus fortement que par l'acide nitrique, et cette décomposition donne naissance à des produits tout différents. Avec les alcalis et les terres alcalines, elle forme des sels, qu'il faut pourtant éviter de chauffer, sans quoi il se forme un chlorate et un chlorure. Elle ne se combine que difficilement avec les oxides métalliques; ces sels se décomposent aussitôt. Elle déplace l'acide

se décolore sans qu'il se forme de l'acide carbonique, et qu'à chaud elle acquiert la propriété de réduire l'oxide de mercure, en dégageant de l'acide carbonique. Mais le déplacement causé ici par le chlore pourrait être beaucoup plus compliqué et peut-être ne pas prouver la séparation d'un corps soluble dans l'eau et de $5C + 5O$. Au reste, comme le produit de l'action du potassium sur l'oxide de carbone n'est pas du croconate de potasse, mais un corps tout différent, cette hypothèse ne mérite pas un examen sérieux. Si l'on considère que sa transformation en un mélange de croconate et d'oxalate de potasse, est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, on peut le regarder comme composé de la manière suivante :



Oxalate de potasse $= 2C + 3O + KO$.
Croconate de potasse $= 5C + 4O + KO$.

$$7C + 7O + 2KO.$$

Les deux atomes d'oxigène proviendraient ici de la coopération de l'eau. Néanmoins si c'était là sa véritable composition, il ne devrait se former que du croconate et de l'oxalate de potasse, et l'hydrogène dégagé devrait être pur. Mais l'expérience montre que la dissolution est rouge ou rouge brune, qu'elle dépose souvent du charbon ou une poudre d'un rouge cramoisi, et que l'hydrogène brûle avec la même flamme que le gaz oléfiant. Ces faits prouvent un mélange d'autres produits.

Liébig pense qu'il est possible d'expliquer ces anomalies par la supposition qu'il se forme, outre $2K + 7C + 7O$, une combinaison de $K + 7C + 7O$. La lumière donnée sur la formation de ce produit singulier montre assez combien ce sujet mérite un examen approfondi.

Acide hydriodique, sa préparation.

Joss (1) donne le procédé suivant pour préparer l'acide

(1) Journ. f. prakt. Ch. I. 133.

hydriotique hydraté : on met dans une bouteille 60 p. de limaille de plomb et 40 d'iode en poudre, les arrose d'eau et les secoue ensemble jusqu'à ce que l'odeur d'iode ait entièrement disparu; on décompose ensuite l'iodure de plomb formé par l'hydrogène sulfuré. Cette méthode présente l'avantage qu'il ne se perd pas d'iode avec le soufre, comme il arrive pour une notable quantité, quand on prépare cet acide au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, qu'on fait passer à travers un mélange d'eau et d'iode en poudre. On peut concentrer l'acide dans une cornue, qu'on remplit d'hydrogène exempt d'oxigène.

Gaz fluorure de silicium.

J. Davy (1) a fait des expériences sur les combinaisons du fluorure de silicium avec les bases, dans le but de prouver que mon opinion, émise dans le temps sur les sels de ce corps, est erronée, et que l'ancienne théorie, suivant laquelle le fluorure de silicium est un acide qui se combine avec les bases oxidées, était la seule exacte. Ma manière de considérer ce sujet est celle-ci : le fluorure de silicium en contact avec l'eau, ou les bases solifiables, perd $\frac{1}{3}$ de son silicium, qui s'oxide et se sépare comme acide silicique, tandis que le fluor libre forme un fluorure qui se combine avec les 2/3 de fluorure de silicium indécomposé; mais à une température élevée, ces combinaisons sont détruites; il se dégage du fluorure de silicium gazeux, et l'autre fluorure reste. Les preuves que *J. Davy* cite à l'appui de son opinion, sont les suivantes : 1°. le florure de silicium gazeux rougit le papier de tournesol; 2°. ce gaz, quand on le fait passer sur une base anhydre chauffée, par exemple, de la chaux, est souvent absorbé avec dégagement de lumière, et il se forme un fluo siliciur; dans ce dernier le radical de la base est au fluor, dans la même proportion que dans les fluorures sans silice; par exemple, dans le silicio fluorure de chaux, comme dans le fluorure de calcium,

---

(1) Ed. N. phil. Journ. XVII. 244.

J. Davy ayant obtenu le même résultat dans une expérience qu'il fit avec du fluorure de bore et de la chaux, en conclut que les combinaisons de cet acide suivaient les mêmes proportions. Mais ce savant a entièrement perdu de vue que le fluorure de silicium ou le fluorure de bore, qu'ils soient des acides ou qu'ils n'en soient pas, doivent être décomposés lorsque, à une haute température, ils viennent en contact avec un acide dont le radical est de nature basique, de telle façon, qu'une partie de cet oxide cède au bore et au silicium, son oxigène, et les convertit en acides borique ou silicique, pendant que son radical se combine avec le fluor. Or comme les acides formés sont parfaitement réfractaires, ils restent intimement mêlés au fluorure. L'expérience de *Davy* ne prouve donc pas même que ces gaz soient des acides. Emploie-t-on du carbonate de potasse au lieu de la chaux, on obtient du fluorure de potassium et de la silice, qui se sépare quand on traite la masse par l'eau.

Sur une classe toute nouvelle de corps inorganiques composés d'azote, de carbone, d'hydrogène et d'oxigène.

Liébig (1) a découvert une classe de combinaisons inorganiques qui sont formées d'après les mêmes principes que les composés organiques. Cette découverte est, sans contredit, une des plus importantes de celles dont la chimie s'est enrichie l'année dernière.

Mélon.

Mélon, un nouvel halogène. Si l'on soumet à la distillation sèche, le sulfure de cyanogène, beau précipité jaune, qu'on obtient en décomposant une dissolution de sulfocyanure de potassium par un courant de chlore, il se dégage du soufre et du sulfure de carbone, et il reste dans la cornue un corps d'une teinte beaucoup plus pâle, qui supporte une chaleur rouge

(1) Annal. de Pharm. X. 1.

sans se décomposer. Ce corps est le mélon. Par la distillation, tout le soufre et une partie du carbone se sont séparés.

Une méthode plus courte pour l'obtenir, consiste à chauffer du sulfocyanure de potassium dans un courant de chlore à une température qui n'atteint pas le point de fusion du sel; il est avantageux de mêler, avant l'opération, le sel avec le double de son poids de chlorure de sodium, afin d'augmenter les points de contact avec le gaz. On chauffe d'abord la cornue dans un bain de chlorure de calcium, et on élève ensuite la température jusqu'au rouge naissant. Il se forme du chlorure de soufre, qui est accompagné d'un autre produit volatil, et à la fin il se sublime dans le col du chlorure de cyanogène, qui y cristallise sous forme d'aiguilles. Il reste dans la cornue un mélange de sel marin et de mélon. On les sépare au moyen de l'eau, dans laquelle le mélon est insoluble. On lave avec soin ce dernier, le sèche et le fait rougir dans un vase fermé. Il possède les propriétés suivantes : il est sans goût ni odeur, d'une couleur jaune pâle presque jaune-paille et insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; chauffé dans un appareil distillatoire, au rouge blanc, il se volatilise et se décompose en même temps en 3 volumes de cyanogène et 1 d'azote; brûlé avec de l'oxide de cuivre, il donne 3 volumes d'acide carbonique et 2 volumes d'azote. Il consiste donc en carbone et en azote dans une des deux proportions : $C^3 N^4$ ou $C^6 N^8$; dans les deux cas, sa composition, en 100 parties, est : 39,36 de carbone et 60,64 d'azote. Sa forme pulvérulente et sa fixité à de hautes températures, lui donnent de l'analogie avec le phosphure d'azote.

Pendant sa formation, la moitié du soufre contenu dans le sulfure de cyanogène, devient libre et se dégage; l'autre moitié, comme sulfure de carbone, peut-être tout ce qui distille, consiste-t-il en CS^4, qui se décompose à une température plus base en $CS + 2S$.

On ne connaît qu'un petit nombre de combinaisons de ce corps. Jusqu'à présent on n'a pu le combiner à l'hydrogène. Échauffé doucement dans le chlore, il forme avec lui un corps

blanc volatil, dont les vapeurs attaquent vivement les yeux. Le même corps paraît se former quand on échauffe doucement un mélange de 1 partie de sulfocyanure de potassium et de 2 parties de chloride de mercure; il se dégage pourtant aussi, dans cette occasion, du sulfure de carbone. Il se combine avec le potassium, avec dégagement de lumière, lorsqu'on échauffe ensemble les deux corps, et forme une masse transparente, très-fusible, très-soluble dans l'eau, d'un goût semblable à celui des amandes amères, et qui ne renferme aucune combinaison de cyanogène, ni aucun oxalate. On obtient, par double décomposition, les combinaisons du mélon avec les métaux; elles n'ont aucune ressemblance avec les cyanures correspondans. Si on ajoute un acide à une dissolution du composé de mélon et de potassium, il se forme un précipité blanc en flocons volumineux, qui est soluble dans les alcalis. La dissolution lente dans la potasse est accompagnée d'un dégagement continuel d'ammoniaque, et déjà, par l'évaporation à l'air libre, il se forme dans le liquide de longs cristaux transparens et soyeux, de sorte que le tout finit par se prendre en masse. Ces cristaux sont un sel sur lequel je reviendrai particulièrement lorsque je finirai la description de ces corps.

Le mélon est aussi dissous par l'acide nitrique; l'ébullition du mélange est accompagnée d'une effervescence uniforme, mais il ne se dégage que des traces d'oxides d'azote. L'effervescence est due au dégagement de l'acide carbonique formé; il se forme de l'ammoniaque, qui se combine avec l'acide nitrique, et un acide cristallisé par le refroidissement dans le liquide en longues aiguilles. Cet acide est nouveau, et *Liébig* lui a donné le nom *d'acide cyanylique*.

Acide cyanylique.

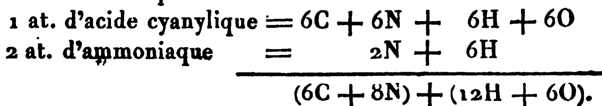
Cet acide cristallise en des prismes tétragones, rhombes tronqués obliquement, de 90°35'. Pour en séparer l'eau-mère qui les retient, on les lave convenablement avec de l'eau. Dissous dans l'eau bouillante, ils donnent, par un refroidissement lent, des feuillets larges et brillants, qui, séchés, perdent

leur éclat et se ternissent. Ces cristaux contiennent de l'eau, qu'ils perdent entièrement dans une atmosphère chaude. Il est remarquable que l'acide cyanurique possède absolument la même composition que l'acide cyanurique; seulement le poids de son atome est double; si $C^3 N^3 H^3 O^3$ exprime la composition de l'acide cyanurique, la formule de l'acide cyanylique sera $C^6 N^6 H^6 O^6$. Le tableau suivant montre la composition calculée et celle qui a été déterminée par l'analyse:

Calculé pour 100 p. trouvé par l'analyse (1).

			1	2
6 at. carbone	458,622 —	28,1854 —	28,479	20,03
6 at. azote	531,108 —	32,6401 —	32,732	32,86
6 at. hydrogène	37,438 —	2,3008 —	2,543	2,44
6 at. oxigène	690,000 —	36,8746 —	36,246	35,67
	1627,168.			

Comme le mélon est composé de 6C+8N, la formation du nouvel acide s'explique par l'addition de 6 atomes d'eau : on peut le démontrer par le tableau ci-dessous.



1 at. d'acide cyanylique = 6C + 6N + 6H + 6O
2 at. d'ammoniaque = 2N + 6H
(6C + 8N) + (12H + 6O).

Peut-être néanmoins la marche de l'opération est-elle moins simple, car d'abord on n'obtient pas la quantité d'acide cyanylique qui répond à cette hypothèse, et ensuite tous les acides devraient opérer le même déplacement des atomes produits par l'acide nitrique, point sur lequel *Liébig* ne dit pourtant rien. Ce chimiste ne détermine pas d'une manière bien précise si l'on doit regarder cet acide comme un acide particulier;

(1) L'analyse du sel d'argent donna, pour la capacité de saturation de l'acide, 1620,29 dans une expérience, et dans une autre 1626 (ce dernier nombre est une faute de calcul; l'expérience n'indique que 1528,27); la première analyse a été faite avec l'acide pur bien sec, la seconde avec le sel d'argent. L'azote n'a pas été déterminé analytiquement, mais calculé.

car, quand on le prépare, il se forme souvent en même temps de l'acide cyanurique qui, étant le moins soluble, cristallise le premier, et est ainsi facile à séparer. Il est impossible de les transformer l'un en l'autre par la dissolution dans l'eau; mais si, après avoir dissout l'acide cyanylique dans l'acide sulfurique concentré et l'avoir précipité de cette dissolution par l'eau, on le redissout dans l'eau et le fait cristalliser, on n'obtient que de l'acide cyanurique. Le cyanylate d'argent est le seul sel qui soit décrit; on l'obtient en précipitant l'acide cyanylique saturé par l'ammoniaque, au moyen du nitrate d'argent. C'est une poudre blanche, volumineuse et insoluble. Lorsque l'acide cyanylique a été saturé par la potasse, on obtient un sel d'argent dans lequel l'acide correspond, pour sa capacité de saturation, avec l'acide cyanurique, ce qui amena *Liébig* à penser que peut être les alcalis produisent le même changement que les acides. Il attend de nouvelles recherches pour prendre une décision à ce sujet.

Mélame.

Mélame. On obtient ce corps comme résidu de la distillation sèche du sulfocyanure d'ammonium. La méthode la plus avantageuse pour le préparer, consiste à échauffer, dans un appareil distillatoire, un mélange d'au moins 2 parties de sel ammoniaque, avec 1 partie de sulfocianure de potassium, jusqu'à une température un peu au-dessous de celle à laquelle se sublime le sel ammoniaque en excès. L'action commence déjà à + 100°, ou très-peu au-delà; et si l'on procède lentement, et à une basse température, l'opération réussit mieux. Il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, au commencement seulement; ensuite, mêlée de sulfure de carbone, qui passe en assez grande quantité pour valoir la peine d'être recueilli. Dans ce but, on fait absorber le gaz ammoniaque par de l'eau refroidie artificiellement, dans laquelle le sulfure de carbone se condense et se dépose. Il se forme en outre du sulfure d'ammonium, qui se dissout en partie dans l'eau, et se dépose en partie dans le col de la cornue, sous forme de cristaux dans

lequel il est peut-être combiné à du sulfure de carbone. Il reste dans la cornue un mélange de chlorure de potassium et de sel ammoniaque en excès, et une poudre blanche ou grisâtre. On enlève par l'eau les sels qui sont mêlés à cette poudre, qui est le mélame. Il ne contient pas de soufre; s'il en retenait par hasard quelque peu, qui lui fût resté mêlé mécaniquement, on l'en séparerait facilement par la lévigation.

Dans cet état le mélame est une poudre blanche, ayant une légère teinte grise; il est insolube dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est décomposé par une température qui surpasse de peu de degrés celle à laquelle il s'est formé; de l'ammoniaque se dégage et il reste du mélon. Pour prévenir la formation de ce dernier corps, on prend un fort excès de sel ammoniaque, et on évite de décomposer, par une température trop haute, les parties qui sont en contact avec le verre.

Pour obtenir le mélame parfaitement pur, on le dissout dans une solution bouillante, et passablement concentrée de potasse, on filtre avant que le mélame n'ait entièrement disparu, et laisse refroidir. Le mélame pur se dépose alors en grains blancs pesants; mais la plus grande partie en a été décomposée. Ce corps est si indifférent, qu'il ne se combine à aucun autre corps; mais les nouveaux produits qu'il donne, surtout quand il est soumis à l'action décomposante des alcalis, le rendent d'autant plus remarquable.

Liébig l'a trouvé composé de

	trouvé.		atomes.	calculé.
Carbone...	30,4249	30,5501	6	30,8116
Azote.....	65,5475	65,5898	11	65,4160
Hydrogène.	4,0275	3,8601	9	3,7724

Le poids de son atome est de 1488,78. Cette composition explique d'une manière simple la décomposition du sulfocyanure d'ammonium, qui, soit dit en passant, a tout-à-fait la même formule que l'urée; seulement, dans le mélon, l'oxigène est remplacé par un nombre égal d'atomes de soufre; 4 atomes de sulfocyanure d'ammonium donnent naissance à 1 atome

de mélame, 2 atomes de sulfure de carbone, 2 atomes doubles de sulfure d'ammonium et 1 atome simple d'ammoniaque.

Si l'on dissout le mélame dans l'acide nitrique bouillant, du poids spécifique de 1,413, la dissolution donne, par le refroidissement, des cristaux d'acide cyanurique; ici 1 atome de mélame et 6 atomes d'eau, forment 5 atomes d'ammoniaque, qui se combinent à l'acide nitrique, et 2 atomes d'acide cyanurique. D'autres acides, l'acide sulfurique étendu, et l'acide muriatique, par exemple, dissolvent aussi le mélame par l'ébullition, et le décomposent exactement de la même manière que l'acide nitrique. Nous reviendrons sur ce point. L'acide sulfurique concentré le décompose encore d'une autre manière.

Le mélame, fondu avec de l'hydrate de potasse, donne de l'ammoniaque, qui se dégage en boursoufflant la masse; et lorsque la quantité de mélame est suffiante, il reste du cyanate de potasse. Si on le fait bouillir avec une dissolution passablement concentrée de potasse, il se dissout peu à peu, et si, après sa complète disparition, on évapore encore quelque temps, il est totalement transformé en deux bases salifiables, dont l'une est appelée *mélamine*, et l'autre *ammeline*. La première se sépare, en cristallisant, dans le liquide concentré, tandis que l'autre, combinée à la potasse, reste dissoute.

Mélamine.

Liébig employa, pour préparer cette base, le résidu bien lavé de la distillation de 1 livre de sulfocyanure de potassium avec 2 livres de sel ammoniaque. Il le dissolvit dans une dissolution de 2 onces d'hydrate de potasse, dans 3 à 4 livres d'eau, en faisant bouillir pendant 3 jours. Pendant l'ébullition, le mélame devient jaune, le liquide prend un aspect de lait, devient épais et nécessite l'addition d'une nouvelle quantité de dissolution de potasse de la même force. Quand le tout est dissous, on filtre et concentre le liquide par l'évaporation, jusqu'à ce qu'on commence à y apercevoir de petites

feuilles blanches et brillantes; on laisse alors lentement refroidir, et la mélamine cristallise. On lave les cristaux, les redissout dans l'eau bouillante et fait cristalliser de nouveau. On obtient ainsi de la mélamine pure en cristaux assez gros, incolores et doués de beaucoup d'éclat; ce sont des octaèdres à base rhombe. Ils ne contiennent pas d'eau, ne s'altèrent pas à l'air, sont difficilement solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, mais complétement insolubles dans l'éther et l'alcool. Par une douce chaleur, ils éclatent d'abord, puis se fondent en un liquide clair, qui se prend en une masse cristalline. La mélamine n'est pas volatile; elle supporte une forte chaleur, mais est pourtant enfin décomposée en ammoniaque, qui se dégage, et en un résidu jaune, qui se volatilise à la chaleur rouge, et se change alors en un mélange d'azote et de cyanogène. Chauffée avec l'acide nitrique, elle donne de l'acide cyanurique, et l'acide muriatique la change en ammoniaque et en amméline, qui se combinent à l'acide. La mélamine n'est pas assez basique pour réagir comme un alcali; mais elle chasse l'ammoniaque de ses sels, à l'aide de la chaleur, et sa dissolution concentrée précipite les sels solubles de zinc, de fer, de manganèse et de cuivre, pourtant généralement en quantité nécessaire pour pouvoir former des sels doubles, comme le fait l'ammoniaque. Fondue avec le potassium, elle se combine avec lui, avec incandescence; mais elle se décompose; alors il se dégage de l'ammoniaque, et il reste du mélonure de potassium. Si l'on emploie la potasse caustique au lieu de potassium, on obtient du cyanurate de potasse, ou si la mélamine était en excès, aussi du mélonure de potassium.

L'analyse a démontré que la mélamine ne contient pas d'oxigène. Voici sa composition :

	trouvé.	atomes.	calculé.
Carbone.....	28,4606	6	28,7411
Azote.......	66,6736	12	66,5674
Hydrogène...	4,8657	12	4,6915

Liébig fait remarquer que l'on peut représenter ce résul-

tat par une formule plus simple que $C^6 N^{12} H^{12}$, par exemple par celle-ci$=C^2 N^4 H^4$, ce qui serait en même temps du cyanamide, si toutefois on peut en admettre un. Mais l'analyse de l'oxalate de mélamine et celle du double sel de nitrate d'argent et nitrate de mélamine, montrent que le poids atomique de la mélamine est 1595,715, c'est-à-dire $C^6 H^{12} N^{12}$.

Une base sans oxigène est quelque chose d'extraordinaire. L'ammoniaque, il est vrai, n'en contient pas, mais nous savons que, dans ses combinaisons avec les oxacides isomorphes, avec les sels anhydres de potasse, un atome d'eau accompagne toujours un atome double d'ammoniaque; de sorte qu'on peut représenter la combinaison comme un sel d'oxide d'ammonium, de même que, dans les sels haloïdes, le métal ammonium est combiné au radical de l'hydracide. *Liébig* trouva de même, par l'analyse de l'oxalate de mélamine, un atome d'eau qu'on peut regarder comme combiné à la mélamine, et lui donnant les propriétés d'une base. Cet atome d'eau manquait dans le nitrate double; dans ce dernier, au contraire, l'acide nitrique était complétement saturé par l'oxide d'argent, de sorte que le sel était tout-à-fait semblable à un sel basique d'ammoniaque, dans lequel l'ammoniaque se joint sans eau à un sel métallique. Si l'on prend pour 1 atome de mélamine le signe M, l'oxalate est représenté par $M\,C^2\,O^3 + H^2\,O$, et le sel double par $Ag\,O\,N^2\,O^5 + M$. Ce sujet mérite un examen plus approfondi, afin de déterminer si la mélamine coïncide, sous ce rapport, avec l'ammoniaque.

Les sels suivants ont été étudiés.

Le sulfate de mélamine s'obtient, en ajoutant à une dissolution saturée et chaude de mélamine, un peu d'acide sulfurique étendu. Le sel cristallise par le refroidissement, en aiguilles fines, qui sont très difficilement solubles dans l'eau. On forme le *nitrate de mélamine* de la même manière. Le liquide se prend en longues aiguilles flexibles. Ce sel ne s'altère pas à l'air. Si l'on fait bouillir la mélamine avec de l'acide nitrique concentré, seulement jusqu'à ce qu'elle se soit dissoute, elle est transformée en un autre corps, l'amméline, sur lequel je

reviendrai plus bas. Une dissolution de nitrate d'argent, ajoutée à une dissolution chaude de mélamine, donne un précipité blanc cristallin, qui l'augmente encore par le refroidissement.

On peut le redissoudre dans l'eau et le faire cristalliser encore une fois, et c'est le sel basique mentionné plus haut. Le *phosphate de mélamine* est facilement soluble dans l'eau bouillante par le refroidissement. La dissolution se prend en une masse composée de groupes d'aiguilles se réunissant dans un centre. L'*oxalate de mélamine* est très peu soluble dans l'eau froide, et se sépare de la dissolution chaude, encore plus tôt que le précédent.

L'*acétate de mélamine* est facilement soluble; il cristallise en paillettes larges, longues, quadrangulaires, pliantes. A 100°, ce sel perd une partie de son acide. Le *formiate de mélamine* est très soluble et cristallise facilement.

Ammméline.

L'*amméline* est la seconde base formée par l'action de la potasse caustique sur le mélame. Lorsque la mélamine a cristallisé dans une dissolution de potasse concentrée, il n'en reste plus que très peu dans le liquide, qui, évaporé davantage, donne un sel cristallisé en aiguilles. Ce sel consiste en potasse et amméline. La meilleure manière d'obtenir cette dernière substance, est pourtant d'ajouter à la dissolution de potasse, de l'acide acétique, ou du carbonate, ou l'hydrochlorate d'ammoniaque, qui saturent la potasse et précipitent ainsi l'amméline sous la forme d'une poudre blanche volumineuse, qu'on lave avec soin, et dissout dans l'acide nitrique. Après l'évaporation, le sel se dépose en grands cristaux; on les redissout dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique, et décompose le sel par l'ammoniaque caustique. Une autre méthode consiste à dissoudre le mélame dans l'acide muriatique, à filtrer et à y ajouter de l'ammoniaque, qui précipite l'amméline.

L'amméline possède les propriétés suivantes : elle est d'un

blanc pur; précipitée par l'ammoniaque, elle forme une masse cristalline insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La chaleur la décompose; il se forme un sublimé cristallin; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste un corps jaune, qui, à une température plus élevée, se convertit en cyanogène et en azote. Elle est soluble dans la potasse et la soude caustique, de même que dans les acides; avec ces derniers, elle forme des sels. Ses caractères basiques sont plus faibles que ceux de la mélamine; comme celle-ci, elle ne donne pas de réaction alcaline; elle ne peut séparer l'ammoniaque, et ses sels cristallisés se décomposent en partie quand on les redissout. La dissolution devient acide, et il se dépose une partie de l'amméline. C'est pourquoi il faut toujours les dissoudre dans de l'eau aiguisée d'acide. De même que la mélamine, l'amméline semble avoir besoin d'un atome d'eau pour former des sels neutres avec les oxacides, et elle donne, avec les sels, des métaux, des sels doubles basiques, qui contiennent l'amméline sans eau.

Cette substance a la composition suivante :

	trouvé.		atome.	calculé.
Carbone...	28,6317	28,4747	6	28,5532.
Azote.....	55,2617	54,9393	10	55,1102.
Hydrogène.	3,9713	3,9701	10	3,8848.
Oxigène...	12,1351	12,6259	2	12,4517.

Son poids atomique est 1606,20. Nous pouvons la désigner par $A = C^6 N^{10} H^{10} O^2$. On voit comment le mélame est décomposé par l'action de la potasse. 2 atomes de mélame et 2 atomes d'eau donnent 1 atome de mélamine et 1 d'amméline. Lorsqu'on prépare l'amméline par l'ébullition avec l'acide muriatique, l'atome de mélame et 2 atomes d'eau forment 1 atome simple d'ammoniaque et 1 atome d'amméline.

Deux sels seulement d'amméline ont été étudiés.

Nitrate d'amméline. On l'obtient en dissolvant l'amméline dans l'acide nitrique étendu et évaporant pour faire cristalliser. Le sel se sépare en longs prismes incolores, à base rectangulaire. Il n'est point décomposé par un excès d'acide, pas

même quand on le dissout dans l'acide nitrique concentré et fait bouillir. Chauffé jusqu'à une certaine température, le sel sec, se ramollit, prend une consistance pateuse, laisse échapper du nitrate d'ammoniaque, ou les produits de la décomposition de ce sel; il reste un résidu blanc que je décrirai plus tard. Le sel consiste en $AN^2O^5+H^2O$. Le nitrate d'oxide d'argent et d'amméline, se forme en ajoutant à la dissolution du sel précédent, du nitrate d'argent; le double sel se sépare comme un précipité blanc cristallin, dans lequel l'amméline a perdu l'acide auquel elle était combinée, et qui est composé ainsi : $AgON^2O^5+A$.

Si l'on fait fondre de l'amméline avec de l'hydrate de potasse pur, la masse se boursouffle; il se dégage de l'ammoniaque et de la vapeur d'eau, et l'on obtient un sel facilement fusible, du cyanate de potasse parfaitement pur, quand l'amméline était en quantité suffisante. Dans ce cas, l'atome d'eau et l'atome d'amméline donnent naissance à 3 atomes d'acide cyanique et à 2 atomes doubles d'ammoniaque.

Ammélide.

Ammélide. Ce corps, dans lequel les propriétés basiques n'ont pas encore tout-à fait disparu, se forme lorsqu'on dissout de l'amméline ou du mélame dans l'acide sulfurique concentré, et qu'on ajoute de l'alcool à cette dissolution; l'ammélide est précipitée, et il reste en dissolution un sel acide d'ammoniaque. J'ai déjà dit que ce même corps se produit par la fusion du nitrate d'amméline et par la dissolution à chaud de la mélamine dans l'acide nitrique concentré. L'ammélide, telle qu'elle est précipitée par l'alcool, ressemble beaucoup à l'amméline; mais elle se distingue de cette dernière en ce que ses combinaisons cristallisées avec les acides, sont décomposées par l'eau et l'alcool, qui en sépare l'ammélide. Quand on la fait fondre avec de l'hydrate de potasse, elle forme, comme l'amméline, du cyanate de potasse et de l'ammoniaque. Elle a la composition suivante :

	analyse.	atomes.		calculé.
Carbone...	27,5985	27,5661	6	28,4444.
Azote.....	47,9431	47,8845	9	49,4102.
Hydrogène.	3,5833	3,6396	9	3,5388.
Oxygène...	20,8761	20,9098	3	18,6066.

Son poids atomique est, d'après cela=1612,342. On voit que l'acide sulfurique, en changeant l'amméline en amélide, décompose 1 atome d'eau et 1 atome d'amméline, qui donnent 1 atome simple d'ammoniaque et 1 atome d'ammélide.

Dans le cours de ses recherches, *Liebig* a obtenu encore d'autres combinaisons qu'il a examiné en connection avec les corps précédents.

Chlorure de cyanogène.

Chlorure de cyanogène. On en obtient 4 à 5 pour cent du poids du sulfocyanure de potassium employé dans la distillation de ce corps avec le sel ammoniaque décrit plus haut.

L'explication qu'on avait donnée de la formation de l'acide cyanurique par le chlorure de cyanogène et l'eau, paraissait présenter quelqu'obscurité, de sorte que *Liebig* crut devoir l'analyser de nouveau. Le résultat de son analyse fut, que ce produit est une combinaison à atomes égaux de chlore et de cyanogène, tout-à-fait comme *Sérullas* l'avait déjà trouvé. Il trouva en outre que 100 parties de chlorure de cyanogène mises avec de l'eau dans une bouteille fermée, et transformées ainsi en acide hydrochlorique et en acide cyanurique, donnent, par l'évaporation, 70,69 pour cent d'acide cyanurique, qui renferment tout le cyanogène de la combinaison. La formation de l'acide cyanurique et de l'acide hydrochlorique, s'explique ainsi d'une manière bien simple : 3 atomes de chlorure de cyanogène et 3 atomes d'eau se décomposent mutuellement; la moitié de l'hydrogène de l'eau, forme, avec le chlore, de l'acide hydrochlorique, tandis que le cyanogène se combine à tout l'oxigène et aux 3 atomes restant d'hydrogène de l'eau, et forme ainsi de l'acide cyanurique.

Liebig a trouvé que le chlorure de cyanogène dissous dans l'alcool absolu s'y conserve sans altération, mais que sa dissolution dans l'alcool hydraté s'échauffe au bout de quelque temps, dégage des vapeurs d'acide muriatique, et laisse déposer des cristaux brillans d'acide cyanurique. Dans la distillation du sulfocyanure de potassium avec le sel ammoniaque, on obtient une grande quantité de sulfure de carbone qui contient du chlorure de cyanogène en dissolution. Pour séparer ce dernier, on distille d'abord la moitié du liquide de la manière ordinaire, et continue ensuite l'opération en faisant passer du chlore à travers l'appareil. Le chlore emporte les vapeurs de sulfure de carbone, tandis que le chlorure de cyanogène se condense seul dans le col de la cornue. Il reste dans celle-ci à la fin de l'opération un liquide jaune, limpide, qui contient du cyanogène; mais il possède une odeur tellement irritante, qu'il fut imposible de l'étudier plus à fond.

Cyanamide.

Cyanamide. Si l'on verse de l'ammoniaque sur du chlorure de cyanogène, et qu'on échauffe doucement, ce dernier change d'aspect et se convertit en une poudre sans éclat, peu soluble dans l'eau bouillante, dont elle se précipite en flocons blancs lorsqu'on laisse refroidir. Ce corps se produit aussi sans la présence de l'eau, lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sèche sur du chlorure de cyanogène. Il se forme, avec dégagement de chaleur, une poudre blanche dont l'eau sépare du sel ammoniaque. Chauffé à part, ce sel donne un sublimé cristallin qui contient tout le chlore de la combinaison décomposée, et laisse une substance jaunâtre, qui se décompose à une plus haute température en cyanogène et en azote. Elle se dissout difficilement à chaud dans la potasse caustique; la dissolution est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque. Lorsqu'on sature la liqueur d'acide acétique, elle donne un précipité qui n'a pas encore été examiné. D'après une analyse de *Liebig*, mais à laquelle il n'attache pas de grande valeur, parce que les circonstances ne lui permet-

taient pas un examen exact de ce corps, il consisterait en $Cl + 6C + 10N + 8H$. En ajoutant tout le carbone à l'azote pour former du cyanogène, il reste $2.N^2H^4$ où 2 atomes doubles du corps qu'on regarde comme une partie constituante des amides. *Liebig* a, par suite, appelé cette combinaison cyanamide; mais il me semble qu'il est prématuré de lui donner un nom rationel. Nous ne savons nullement s'il est de la nature des radicaux, de pouvoir se combiner avec N^2H^4, mais même ce point accordé, et admettant que le corps en question contienne par exemple $3.Cy^2 + 2.N^2H^4$ combinés à 1 atome de chlore, ou bien, ce qui est plus vraisemblable, supposant qu'il soit composé de $2.Cy^2N^2H^4 + Cy^2Cl$, il faudrait pourtant que le nom rationel de la combinaison indiquât la présence du chlore.

Un Sel de potasse.

Un sel de potasse. J'ai mentionné plus haut que, si l'on fait bouillir du mélon avec de la potasse caustique, il se dépose à un certain point de concentration de longues aiguilles d'un sel incolore; on peut aussi se procurer ce sel au moyen du corps jaune qui se forme par la distillation à une douce chaleur du mélame, de l'amméline, de l'ammélide et du chlorure de cyanamide décrit immédiatement au-dessus. On peut le purifier par des cristallisations répétées. Ce sel, très-soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool, qui le sépare comme un précipité cristallin de sa dissolution dans l'eau. Sa réaction est alcaline; il contient de l'eau de cristallisation, se fond par une élévation de température, dégage de l'ammoniaque et laisse du cyanurate de potasse pur. Les acides libres la décomposent de la même manière; par la dissolution de ce sel, il se forme de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique. Les recherches de *Liebig* ne déterminent pas si ce sel est un mélange de cyanurate de potasse et d'un autre sel, ou bien s'il contient une combinaison de potasse avec un corps électronégatif, qui est décomposé dès qu'il devient libre, ou par l'action de la chaleur, en acide cyanurique et en ammoniaque.

Métaux.

Katmasch (1) a fait des expériences sur la ténacité de plusieurs métaux étirés. Les extrémités des fils étaient roulées par le haut, autour d'un cylindre de fer horizontal, et par le bas, autour d'un anneau contenant une capsule destinée à recevoir les poids. La longueur du fil tendu était de 16 pouces. Voici les résultats généraux qu'il a obtenu : un fil étiré sans être recuit entre les différens étirages, augmente en ténacité relative. Un fil recuit après avoir été étiré, avait beaucoup perdu de sa ténacité relative, mais pourtant cette perte ne provient pas seulement du dernier recuit, mais aussi du nombre de fois que cette opération a eu lieu pendant les étirages successifs. Le platine perd, par le recuit, le moins de ténacité environ 0,2; l'or fin, de 0,16 à 0,43; l'acier, de 0,29 à 0,44; le fer doux, de 0,44 à 0,6; le cuivre, de 0,4 à 0,56; l'argent fin, de 0,44 à 0,49; l'argent à 12/16, de 0,37 à 0,44; le laiton, de 0,32 à 0,47; l'argentan (packfong), de 0,29 à 0,36. La raison de cette modification repose dans la propension qu'ont les métaux de passer de l'état fibreux à un état cristallin; c'est pourquoi le recuit influe le moins sur la ténacité du platine et de la manière la plus remarquable sur l'argent et le fer doux, car les deux derniers prennent, par le recuit, une texture décidément cristalline, ce qui n'a lieu pour le platine qu'à un très-faible degré. Ce que les forgerons appellent brûlé, quand ils écrouissent du fer, consiste en ce que le fer a été chauffé assez long-temps près de la place écrouie, pour prendre une texture cristalline.

Lorsqu'on étire à froid un fil qui a été précédemment rougi, et d'une ténacité connue, il gagne en ténacité relative, mais la perd de nouveau par le recuit, pourtant pas au même degré qu'auparavant. L'étirage lui a donc donné plus de ténacité que le recuit subséquent ne lui en a enlevé. Par rapport à chaque

(1) Pharm. Centralbl. 1834. p. 337.

métal en particulier, j'ajouterai les observations suivantes :

L'argentan surpasse le laiton en ténacité, et de même il gagne davantage par l'étirage à froid; il surpasse même, sous ce rapport, quelques espèces de fer.

Le plomb s'alonge d'une quantité très-considérable avant la réception du fil. Un fil de 16 1/8 pouces de longueur et de $\frac{61}{1000}$ de pouce de diamètre, s'alongea jusqu'à 81 1/2 pouces avant de rompre, c'est-à-dire de presque 4 fois sa longueur primitive. Ce n'est que le plomb parfaitement pur qui possède cette mollesse. L'alliage d'autres métaux augmente sa ténacité. 1/16 d'antimoine la rend considérablement plus grande; mais l'alliage présente alors une exception à cette règle, que la ténacité relative diminue par l'étirage en fils plus fins.

Le fer gagne tellement par l'étirage à froid, que lorsque son diamètre fut réduit de 42 à 20, sa ténacité relative monta de 81,458 à 161,886. Un fil d'acier est de 7 pour cent plus fort que le meilleur fil de fer, mais se rompt par la plus légère flexion.

Le cuivre présenta cette propriété remarquable : un fil de ce métal recuit, ne change pas de ténacité relative par l'étirage, du moins entre les limites dans lesquelles l'expérience a été faite, c'est-à-dire d'un diamètre de 0,0578 à un diamètre de 0,0168 de pouce de Paris. Au contraire, sa ténacité devint plus forte par l'étirage d'un fil non rougi jusqu'en fils très-fins, et cette augmentation de ténacité se perdit ensuite en le faisant rougir.

Le laiton s'étend beaucoup avant de rompre. Un fil de laiton rougi et un fil de fer rougi ont à peu près la même ténacité; mais le fil de laiton gagne moins par l'étirage à froid et devient plus faible que le fil de fer.

Expériences sur l'alongement des fils de fer.

Vicat (1) a examiné l'alongement produit dans des fils de

(1) L'instit. n° 28, p. 238, et Poggend. Annal. XXXI. 109.

fer rougis par l'action prolongée d'un poids, qui n'est point suffisant pour les rompre. Les résultats de ces expériences sont les suivants : 1°. un fil de fer rougi, chargé d'un quart du poids qu'il peut supporter sans se rompre, et protégé contre toute force qui tendrait à le faire osciller, ne s'alonge pas; 2°. le même fil, chargé d'un tiers de ce poids, s'alonge peu à peu et uniformément; au bout de 33 mois, l'augmentation de longueur est de 2 3/4 millièmes de sa longueur primitive. L'alongement qu'il subit à l'instant de la tension et qui cesse en même temps que celle-ci, n'est pas compris dans cette quantité. Le même fil de fer, chargé de la moitié du même poids, s'alonge dans le même temps de 4,09 millièmes de sa longueur primitive, et pour 3/4 de ce poids de 6,13 millièmes. Des expériences particulières ont montré que le coefficient de dilatation thermométrique est le même pour tous les fils, qu'ils soient libres ou quel que soit le poids qu'ils supportent. L'importance de ses résultats, pour la construction des ponts suspendus, supportés par des torons en fil de fer, est évidente. Lorsque les torons sont chargés de plus de 1/4 du poids qu'ils peuvent soutenir, ils s'alongent, surtout quand le pont tremble, d'année en année ; le pont s'abaisse et enfin se brise. Le résultat de ces expériences nous explique aussi l'ascension progressive de la colonne des thermomètres purgés d'air, dans l'espace de quelques mois ou années. C'est la pression de l'air qui agit sur la boule, qui n'est pas absolument sphérique, et en change peu à peu la forme.

Oxidation des métaux à l'air.

De Bonsdorff (1) rapporte les faits suivants comme résultats de ses expériences sur l'oxidation des métaux à l'air : 1°. à la température ordinaire, aucun métal, pas même le potassium, ne s'oxide dans une atmosphère parfaitement sè-

---

(1) Poggend. Annal. XXXII. 573.

che; 2°. dans l'air humide il se forme, par la coopération de la vapeur d'eau, sans que pourtant cette dernière soit décomposée, des degrés d'oxidation inférieur d'arsenic, de zinc et de plomb. Cette oxidation s'opère très-promptement, dans un air qui est saturé d'humidité. A la température de +30° à +40°, l'arsenic métallique pulvérisé se transforme en quelques heures en sous oxide, si l'air est en même temps à son maximum d'humidité; 3°. le cuivre, le bismuth, l'étain, le cadmium, le nickel même, le manganèse et le fer ne s'oxident pas, dans un air qui est saturé de vapeurs d'eau, mais ils conservent leur éclat métallique; 4°. l'arsenic, en contact avec l'air et l'eau sous forme condensée, se convertit en acide arsenieux; le plomb, le zinc et le fer se transforment en oxides hydratés; 5°. le plomb métallique reste inattaqué, dans l'eau absolument pure et entièrement purgée d'air; mais il s'oxide presqu'immédiatement dans l'eau contenant de l'air. Au contraire, il ne s'altère pas dans une eau contenant de l'air et en même temps une quantité, même fort minime d'acide, d'alcali ou de sels.

Yorke (1) a publié, sur le plomb, des expériences qui s'accordent parfaitement avec celles de *Bonsdorff*. Les résultats de ces savants avaient été d'ailleurs déjà observés longtemps avant, par plusieurs chimistes, entre autres par *Scheele* et *Guyton de Morveau*. Lorsque, d'après *Yorke*, on abandonne du plomb en contact de l'eau, exposé à l'air pendant longtemps, par exemple pendant plusieurs mois, il se forme deux produits, tous les deux cristallins. L'un, qui est très-léger, consiste en atomes égaux d'oxide de plomb hydraté et de carbonate de plomb; l'autre, plus pesant, est de l'oxide de plomb en cristaux grisâtres, lamelleux ou octaédriques.

---

(1) L. and. E. Phil. mag. V. 81.

game de strontium, qui s'oxide pourtant beaucoup plus vite, de sorte qu'il faut le retirer du liquide au bout de 3 minutes. Il est moins fluide que l'amalgame de sodium, et décompose vivement l'eau. Il est détruit dans l'eau en quelques minutes, à l'air, en quelques heures. Il est même difficile à conserver sous le pétrole. Les amalgames de potassium, de magnésium et d'aluminium, n'ont pu être préparés au moyen de cette méthode.

Klauer (1) prétend que de l'amalgame de sodium, placé dans un creux, pratiqué dans un cristal d'alun, prend un mouvement de rotation et se change en amalgame d'aluminium, qui a la même consistance que l'amalgame de sodium.

Préparation de la lithine.

Joss (2) indique la méthode suivante pour préparer la lithine de la lépidolithe, minéral qui se trouve dans les états autrichiens, et qu'il est facile de se procurer en grande quantité. Le procédé suivant s'applique plutôt à la préparation en grand, qu'à une opération de laboratoire. Il décompose la lépidolithe, en quantité de 25 livres, par l'acide sulfurique étendu, dans des capsules de faïence, où il fait évaporer la masse jusqu'à siccité. Il l'arrose ensuite d'eau, précipite l'alumine par l'ammoniaque, évapore de nouveau le liquide, filtre dans des capsules de faïence, sépare le sulfate d'ammoniaque par l'action de la chaleur, et fait fondre le résidu dans des vases de verre. Ce résidu consiste en sulfate de potasse et sulfate de lithine; on le dissout dans l'eau et le décompose par l'acétate neutre de plomb, on évapore à siccité l'acétate produit et on le chauffe au rouge dans un vase de cuivre. On sépare le carbonate de potasse, en traitant le mélange par l'eau froide, et on dissout ensuite le carbonate de lithine dans l'eau bouillante. On l'obtient ainsi parfaitement pur de cuivre.

---

(1) Annal. de Pharm. X. 90.
(2) Journ. f. prakt. Chimie. I. 139.

Sulfure d'aluminium.

Bleu d'outre-mer.

D'après la découverte de *C. Gmelin*, on sait que les parties constituantes du bleu d'outre-mer, sont le sulfure d'aluminium et le sulfure de sodium, sans pouvoir pourtant en déterminer définitivement le mode de combinaison. Cette manière de l'envisager a servi de fondement, pour différentes méthodes, de préparation du bleu d'outre-mer, et par un procédé tenu secret, on l'obtient d'une grande beauté. *Robiquet* (1) donne la recette suivante pour obtenir un beau produit : on mêle ensemble, bien intimement, 1 partie de kaolin (terre à porcelaine), 1 172 partie de carbonate de soude sec et bien pur, et 1 172 de soufre. On chauffe le mélange avec précaution dans une cornue de porcelaine, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. La masse qui est verte, s'empare de l'humidité de l'air, et devient alors bleue. Par des lavages à l'eau convenables, on enlève le sulfure de sodium en excès; il reste sur le filtre une substance d'une belle couleur bleu d'azur. Elle contient encore un peu de soufre, qui y est mêlé mécaniquement, et qu'on éloigne facilement par la chaleur.

Composition de l'alumine.

Mather (2) a cherché à déterminer de nouveau la composition de l'alumine. A cet effet, il dissolvit dans l'eau un poids connu de chlorure d'aluminium anhydre, et le précipita par le nitrate d'argent. Il trouva de cette manière, que le chlorure d'aluminium est composé de 78,4538 de chlore et de 21,5462 d'aluminium, ce qui diffère très peu de la composition indiquée par des analyses précédentes, savoir : 79,504 chlore, et 20,496 aluminium. Il précipita l'argent du liquide

---

(1) Annales de Pharmacie. X. 91.
(2) Silbimans Amer. Journ. of science. XXVII. 241.

filtré, par l'acide hydrochlorique. Après avoir fait évaporer et chauffé au rouge, il obtint 44,35 pour cent d'alumine, au lieu de 38,46 du poids du chloride. *Mather* en conclut que l'alumine se compose de 46,7 d'aluminium et 55,3 d'oxigène, et que, dans l'analyse que j'ai donnée de cette terre, les mots ont été mal écrits et changés de place, puisque j'ai trouvé 53,3 d'aluminium et 46,7 d'oxigène. Mais ce chimiste n'a pas remarqué que la composition du chlorure d'aluminium étant une fois connue, on pouvait en calculer celle de l'alumine, et que si le calcul et l'expérience ne s'accordent pas, l'expérience doit être fausse. Ainsi, admettant que son analyse du chlorure d'aluminium soit exacte, ce qui me paraît difficile à croire, à cause de l'avidité avec laquelle ce sel absorbe l'humidité de l'air, et qui est telle qu'on ne saurait le transvaser sans qu'il attire de l'eau, 78,433 de chlore correspondent à 17,723 d'oxigène, ce qui fait 39,269 pour cent d'alumine qu'il eût du trouver. Il est donc évident que ce qu'il a pesé comme de l'alumine, contenait encore autre chose.

Sélénium.

Brunner (1) a décrit la manière de retirer le sélénium du soufre qui en contient, et surtout de la crasse de soufre qu'on obtient dans les fabriques d'acide sulfurique. On distille ce résidu, après l'avoir séché, afin de le séparer des substances étrangères, qui contiennent pourtant un peu de séléniures métalliques. On dissout le produit distillé dans une dissolution concentrée et bouillante de potasse caustique, presque jusqu'à saturation, de sorte que la liqueur, étendue d'eau, ne se trouble pas, car autrement il faudrait encore y ajouter de la potasse. On ajoute ensuite à cette dissolution 4 à 5 fois son volume d'eau, la filtre, s'il est nécessaire, et la verse dans un vase plat. Au bout de quelques jours (pour de fortes quantités au bout de 8 à 10 jours) on voit se former à la surface du li-

(1) Poggend. Ann. XXXI. 19.

quide une végétation semblable à du graphite; elle se rassemble bientôt en paillettes, qu'on fait tomber au fond, en agitant doucement. Lorsqu'il ne s'en forme plus davantage, on verse le liquide, et lave ces paillettes restantes, qui sont du sélénium presque pur. La liqueur abandonnée à elle-même, encore quelque temps, dépose un soufre rouge qui contient encore du sélénium, ensuite du soufre plus pur, et enfin de nouveau, du soufre grisâtre, qui est plus riche en sélénium. La quantité de ce dernier est très-petite; mais on peut pourtant soumettre ces précipités, contenant du sélénium, à une nouvelle opération. *Brunner* a retiré de la crasse de soufre de Luckawitz de 10 à 12 pour cent de sélénium, et il a trouvé, qu'en général, cette méthode simple et peu coûteuse, donne avec sûreté 90 1/2 pour cent du sélénium, qu'on pourrait obtenir par un procédé plus rigoureux, mais plus lent et plus cher. Je n'y vois aucune raison pour admettre que la perte en soit aussi forte; mais il est possible qu'on obtienne, par le procédé rigoureux, plus de sélénium qu'il n'y en a en effet, parce qu'on obtient un produit mélangé de sélénium. Si l'on redissout le sélénium ainsi obtenu dans de la potasse, et qu'on abandonne la dissolution à l'air, pour que le sélénium s'en sépare de nouveau, on retire, d'après les expériences de *Brunner*, 95 1/2 pour cent. On peut séparer le reste par le sulfite d'ammoniaque, après avoir saturé la potasse d'un acide. Il est contenu dans le liquide, comme séléniure.

Oxide de chrôme cristallisé.

Wohler (1) a trouvé une méthode pour obtenir l'oxide de chrôme cristallisé. A cette fin, on décompose à une chaleur rouge naissante, les vapeurs de la combinaison du perchloride de chrôme avec l'acide chrômique; il se forme de l'oxide de chrôme cristallisé et du chlore qui se dégage avec la

---

(1) Poggend. Annal. XXXIII. 341.

moitié de l'oxigène contenu dans l'acide chrômique. Pour obtenir de beaux cristaux, on verse dans une cornue une ou plusieurs onces de perchloride, et on introduit le col dans un large tube de porcelaine ou d'argile, de manière à ce qu'il soit incliné légèrement et ne touche pas le tube. On chauffe le tube au rouge vif, et lorsqu'il est parvenu à cette température, on fait bouillir le perchloride contenu dans la retorte à une douce chaleur, et continue uniformément jusqu'à ce qu'il soit entièrement distillé. Le gaz, en traversant le col chaud de la cornue, est décomposé, et, après l'opération, on trouve ce col recouvert de brillants cristaux, qu'on peut facilement enlever sous forme de croûtes. Les cristaux ne sont pas verts, mais noirs, et possèdent tout-à-fait l'éclat métallique, et donnent une poudre verte. Leur dureté est très grande et paraît égaler celle du corindon. Ils rayent le cristal de roche, la topaze, l'hyacinthe, et coupent le verre comme le diamant. Le poids spécifique en est de 5,21, et la forme, comme on devait le supposer, semblable à celle de l'oxide de fer et de l'alumine. Ils présentent en outre une quantité de modifications que *G. Rose* a étudiées et décrites (1).

Ullgren m'a communiqué la méthode suivante pour préparer l'oxide de chrôme cristallisé : on fait fondre du chrômate acide de potasse, à une chaleur au-dessous du rouge, et jette dessus de l'huile ou du sel ammoniaque, mais en quantité moindre qu'il n'en faut pour décomposer entièrement le sel, car sans cette précaution la masse se solidifierait. On échauffe ensuite jusqu'au rouge blanc, et laisse refroidir lentement, en plaçant le creuset dans du sable chaud. Après le lavage, il reste de l'oxide de chrôme vert, qui, dans tous ses insterstices, est tapissé de cristaux très-petits, verts, brillants, d'un aspect

---

(1) Poggend. Annal. XXXIII. 344. Des expériences analogues ont été faites par *Persos* (l'Inst. 1834, p. 51. 143.). Ce dernier prit les cristaux noirs pour du chrôme métallique, et envisagea ainsi la réduction du chloride, chauffé dans du gaz ammoniaque, comme n'étant qu'une décomposition à laquelle l'ammoniaque ne prend aucune part.

rhomboédrique. Lorsqu'on mêle le sel acide avec l'huile, avant de le chauffer, on obtient un oxide de chrôme qui n'est pas cristallisé (1).

Dans le mémoire cité ci-dessus, *Wohler* prescrit la méthode suivante, comme la meilleure, pour préparer la combinaison de perchloride de chrôme et d'acide chrômique. On fait fondre ensemble, dans un creuset ordinaire, 10 parties de sel marin et 16,9 de chrômate neutre de potasse, verse la masse fondue, et la brise en gros morceaux, qu'on introduit dans une grande cornue tubulée. On y ajoute ensuite 30 parties d'acide sulfurique très-concentré, le plus convenablement de l'acide fumant. La combinaison distille d'elle-même en quelques minutes, sans le secours de la chaleur, et vient se condenser dans un ballon refroidi; ce qui reste dans la cornue ne vaut pas la peine d'être chauffé de nouveau. L'opération marche avec une facilité et une vitesse telle qu'on peut la répéter aisément dans un cours.

Faraday (2) prétend qu'on obtient un nouveau sulfure d'antimoine différent du sulfure ordinaire, lorsqu'on fait fondre ensemble le sulfure ordinaire avec de l'antimoine métallique. D'après une expérience superficielle, ce nouveau sulfure serait composé d'un atome de chaque élément=SbS, dissous dans l'acide muriatique; il donne de l'hydrogène sulfuré et laisse un peu d'antimoine; mais on obtient dans la dissolution un nouveau chlorure qui donne, par la décomposition avec les carbonates alcalins, un nouvel oxide Sb. C'est la présence de cet oxide dans l'oxide ordinaire qui doit causer la différence qu'on trouve dans la composition de ce dernier. De même cela doit nous expliquer le fait que l'oxide d'antimoine fondu, n'est décomposé que jusqu'à un certain point, par un courant électrique, et reste sans s'altérer. Dès que ce

---

(1) Un procédé semblable se trouve indiqué dans Poggend. Annal. XXI 360, note.

(2) Poggend. Ann. XXXIII. 314, et Philos. Fransait. f. 1834.

nouvel oxide est réduit. Mais *Faraday*, quoique paraissant convaincu de l'exactitude de ces données, ajoute pourtant qu'il n'a pas déterminé par l'analyse, la composition de cet oxide, ce qui l'eût obligé à interrompre le cours de ses principales recherches.

Ces expériences si importantes, tant par elles-mêmes que par rapport à leur influence sur les théories électro-chimiques de *Faraday*, me parurent mériter d'être soumises à un nouvel examen. J'ai donc répété ces expériences sur les trois nouvelles combinaisons de l'antimoine avec le soufre, le chlore et l'oxigène. J'ai trouvé que, si ces combinaisons existent, elles ne peuvent être produites dans les circonstances indiquées par *Faraday*, et qu'ainsi elles sont encore à découvrir. Voici le plus important de mes expériences : Je mêlai très intimement et avec le plus grand soin, du sulfure d'antimoine et de l'antimoine métallique, en proportions telles, que le mélange put donner par la fusion, la combinaison Sb+S. Je l'échauffai dans un tube, étiré à la lampe, juste au-dessus de la place occupée par le mélange, et je le fermai dès que l'air fut en plus grande partie expulsé. Le tube fut alors entouré de sable et placé dans une coupelle que j'échauffai au rouge vif et laissai ensuite refroidir très-lentement. Lorsque j'en eus retiré le tube, le fond se trouva occupé par un culot. Je le traitai par l'acide muriatique bouillant pour le séparer du sulfure d'antimoine dont il était souillé, et la quantité se monta à 63 pour cent de l'antimoine ajouté. Il avait tout-à-fait l'apparence de l'antimoine pur. Réduit en poudre et traité par l'acide muriatique bouillant, il dégagea pourtant encore un peu d'hydrogène sulfuré, et il se dissolvit un peu d'antimoine. Après cette opération, la poudre avait perdu en poids 6 1/4 pour cent. Ce que je viens de rapporter suffit déjà pour démontrer que le sulfure d'antimoine, quoique contenant plus d'antimoine que de sulfure ordinaire, ne pouvait être la combinaison supposée par *Faraday*. Mais sa cassure ne présentait pas non plus la même apparence que le sulfure d'antimoine pur; la partie supérieure avait la texture qui

distingue le sulfure d'antimoine ordinaire. Quelques-uns des plus gros cristaux s'étendaient même jusqu'à la surface du culot, où ils étaient entourés d'une masse, d'une cristallisation plus confuse et d'une couleur plus claire. La couche supérieure et la couche inférieure de ce sulfure furent analysées chacune séparément, et de la manière suivante : Je fis digérer toute la masse, après l'avoir pesée dans de l'acide muriatique chauffé au bain-marie. La dissolution se fit rapidement; peu à peu il se détacha, de la partie inférieure, des cristaux sur lesquels l'acide n'eut aucune action. Le même effet eut lieu pour la couche supérieure, mais les cristaux étaient plus petits et en moins grand nombre. La partie insoluble dans l'acide muriatique, bien lavée à l'eau bouillante et à l'eau froide, s'éleva à 15 pour cent pour la couche inférieure, et à 10 pour cent pour la couche supérieure. C'était de l'antimoine métallique pur, cristallisé en houppes. Cette expérience montre que le sulfure d'antimoine peut dissoudre à une haute température 13 $\frac{1}{2}$ pour cent d'antimoine métallique, qui, lorsque la masse est refroidie assez lentement, cristallise dans le sulfure d'antimoine encore liquide, avant que celui-ci cristallise lui-même. Par un refroidissement précipité, toute la dissolution se prend en une masse, qui a une cassure uniforme. Il résulte évidemment de ce que nous venons d'indiquer, que l'acide muriatique n'a formé que le chloride d'antimoine ordinaire. J'ai pourtant étudié en détail tous les caractères de la combinaison, et ils m'ont démontré que ni l'eau, ni les alcalis, ne séparent de cette dissolution un autre oxide que celui déjà connu. L'expérience rapportée par *Faraday*, de la décomposition de l'oxide d'antimoine fondu par la pile voltaïque, montre de la manière la plus frappante, que la proposition qu'il a avancée, savoir : qu'une même quantité d'électricité sépare toujours des équivalens chimiques égaux, ne peut être admise que lorsqu'on compare des combinaisons de proportions correspondantes. Quant à la raison pour laquelle la décomposition de l'oxide d'antimoine diminue, et cesse ensuite tout-à-fait, *Faraday* a tout-

à-fait perdu de vue que l'oxide est séparé par l'action électrique en métal, qui se rend au conducteur négatif, et en acide antimonieux qui marche au conducteur positif. Ce dernier est bientôt couvert d'une masse dure qui interrompt le courant électrique.

MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS.

Iridium : manière de l'extraire des résidus de platine.

Wöhler (1) a donné la méthode suivante pour retirer l'iridium et l'osmium des résidus insolubles qu'on obtient en dissolvant le minerai de platine dans l'eau régale. Ces résidus contiennent l'osmium et l'iridium, dans un état tel qu'on peut les séparer avec avantage. Comme on commence à employer l'iridium dans les arts, cette méthode mérite d'autant plus de fixer notre attention, que ces résidus ont été recueillis en grande quantité dans tous les endroits où on exploite le minerai de platine. Dans ce résidu, l'osmium et l'iridium se trouvent mêlés à du fer titané ou chrômé, à de petites hyazinthes, etc.; mais le minerai de fer en forme la plus grande partie. *Wöhler* mêle ce résidu avec son poids de sel marin sec, échauffe le mélange pour en chasser toute l'humidité, et en remplit un tube de verre ou de porcelaine. Il porte ce tube au rouge naissant, en l'entourant de charbons, et en même temps il fait passer à travers la masse un courant de chlore. A l'extrémité du tube, on dispose un petit ballon muni d'un tube de conduite, et dans lequel on reçoit l'acide osmique, qui se forme. Le tube de conduite se plonge dans un vase contenant de l'ammoniaque étendue. Au commencement de l'opération tout le chlore est absorbé par la masse; plus tard il traverse l'ammoniaque, et alors on arrête l'opération. La masse contenue dans le tube, est dissoute dans l'eau; le résidu insoluble lavé, séché, et mêlé à la moitié de son poids de sel marin, est enfin soumis de nouveau à la même opération. La dissolution

(1) Poggend. Annal. XXXI. 161.

aqueuse contient du chlorure d'iridium et de sodium, et du chlorure d'osmium et de sodium; une partie de ce dernier sel est décomposée pendant la dissolution, et il se forme de l'acide osmique, qui communique son odeur au liquide. On le sépare en distillant la dissolution dans une cornue jusqu'à moitié de son volume. On ajoute du carbonate de soude à la liqueur saline brune restante, et l'évapore à siccité. La masse noire obtenue est chauffée dans un creuset de Hesse au rouge obscur, et, après le refroidissement, traitée par l'eau, qui dissout le sel marin et le carbonate de soude, en laissant une combinaison de sesquioxide d'iridium avec de la soude. L'acide muriatique sépare la soude et le fer. Enfin, après avoir lavé l'oxide, on peut le réduire en employant une des méthodes connues. *Wöhler* ne trouva ni du palladium, ni du rhodium, dans le résidu provenant d'une mine de platine d'Amérique; mais il y découvrit de l'or, qui, comme il présume, pourrait provenir vraisemblablement d'une combinaison de ce métal avec l'osmium ou l'iridium, insoluble dans l'eau régale. Il contenait aussi du chlorure d'argent. Traité une seule fois par le sel marin et le chlore, il fournit de 25 à 30 pour cent de son poids d'iridium; par une seconde et une troisième opération, il en donna encore de 6 à 12 pour cent. Les gros grains ou les feuillets d'iridium osmié, qui se trouvent dans le résidu, ne sont attaqués qu'à la surface par ce traitement; c'est pourquoi il faut les séparer, avant ou après l'opération. *Wöhler* trouva plus tard que l'iridium préparé par ce procédé, contenait encore du platine, qu'on en pouvait extraire par l'eau régale. Il découvrit, dans un résidu venant de Saint-Pétersbourg, du platine et de l'or, séparables tous les deux simplement à l'eau régale faible, bouillante. Ce résidu contenait encore quelques grains d'un jaune pâle, consistant en or, mêlé d'argent. Les grains du minerai de fer étaient du fer chrômé

Berthier (1) a proposé une autre méthode, ayant principale-

---

(1) Annal. des mines, V. 490.

ment pour but de séparer les minéraux métalliques des minéraux oxidés. Il fait fondre 1 partie de résidu de platine avec 10 parties d'oxide de plomb et 0,05 de charbon. Le minerai de fer se vitrifie avec l'oxide de plomb, et recouvre un culot de plomb, renfermant de l'iridium et de l'osmium. Il est évident que le procédé précédent rend celui-ci superflu.

Iridium, son emploi dans la peinture sur porcelaine.

Frick (1) a montré que l'iridium fournit, pour la peinture sur porcelaine, le noir le plus beau et le plus pur, auprès duquel tous ceux qu'on emploie paraissent bruns. Il donne aussi un gris pur et se laisse mêler à beaucoup d'autres couleurs, sans agir autrement sur elles que comme couleur grise ou noire, ce qui est rarement le cas avec le noir ordinaire. Outre cette application, on pourrait peut-être employer l'iridium réduit par la voie humide, de la même manière que le platine, qui est beaucoup plus cher, pour la fabrication du vinaigre, au moyen de l'alcool.

Sulfure d'iridium.

Bottger (2) a enseigné une nouvelle manière de préparer le sulfure d'iridium. Il dissout le sesquichlorure dans l'alcool, mêle à la dissolution claire du sulfure de carbone, et laisse reposer le tout dans une bouteille fermée. Au bout de 4 à 6 jours, on trouve tout le liquide pris en une masse noire et gélatineuse. On l'agite, la jette sur le filtre, la délaie dans de l'eau, et fait bouillir à plusieurs reprises (*voyez* plus loin sulfure de platine). On filtre le sulfure et le sèche dans le vide, après l'avoir bien lavé. C'est alors une poudre noire, qui n'est pas attaquée par les alcalis, mais qui est dissoute par l'eau ré-

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 17.
(2) Journ. f. prakt. Ch. III. 277.

gale. Elle équivaut à IrS^2; savoir en 1 atome d'iridium et 2 de soufre. Soumise à la distillation sèche, cette combinaison perd la moitié de son soufre, et se convertit en une masse noire=IrS.

Platine, manière de le préparer.

Sobolewskoy (1) a décrit le gisement du platine en Sibérie, et les procédés dont on se sert à Saint-Pétersbourg pour le préparer et le travailler. Voici le résumé de cette opération : on verse sur 1 partie de minerai de platine, de l'eau régale composée de 1 partie d'acide nitrique de 40° Beaumé, ou d'une densité de 1,37, et de 3 parties d'acide muriatique de 25° B., ou d'une densité de 1,165.

On n'opère pas la dissolution dans des cornues, mais dans des capsules de porcelaine d'une capacité de 25 à 35 livres, munies d'un chapeau fermé de tous côtés par des fenêtres mobiles, et présentant une issue aux vapeurs acides. Lorsque l'opération se pratique ainsi en grand, une seule cornue de verre, cassée, peut occasionner une perte beaucoup plus considérable que celle que cause l'évaporation des acides. Dès qu'au bout de 8 à 10 heures, le dégagement d'oxide d'azote a cessé, l'acide nitrique est décomposé. Il reste encore beaucoup d'acide muriatique, mais juste en proportion suffisante pour fournir une dissolution de platire pure. Le résidu est traité par une nouvelle quantité d'acide; on peut calculer qu'il faut 10 à 15 parties d'eau régale pour 1 partie de platine brut. On verse la dissolution claire dans des vases de verre cylindriques, et la précipite par le sel ammoniaque. Le précipité est lavé à plusieurs reprises, à l'eau froide; ensuite séché et chauffé au rouge dans des capsules de platine. On obtient de cette manière le platine. Pour bien réussir à le changer en platine malléable, il faut que cette éponge soit parfaitement pure. A cet effet, il faut que la dissolution de platine soit

(1) Poggend Annal. XXXIII. 99.

assez acide pour que le sel ammoniaque ne précipite pas d'iridium, et il faut laver le précipité avec beaucoup d'eau, afin de séparer entièrement les chlorures étrangers. Les premières eaux de lavage contiennent la plus grande partie du chlorure d'iridium et d'ammonium, les dernières plus de chlorure de platine et d'ammonium. On les évapore séparément, calcine la masse saline qu'elles laissent, et traite le métal de la même manière que le minerai de platine. On triture l'éponge de platine dans un mortier de laiton avec un pilon également de laiton, et tamise la poudre à travers un tamis très fin. On remplit de cette poudre un cylindre creux de fonte de fer et la soumet à une forte pression, au moyen d'un piston d'acier, qui remplit exactement le cylindre, et d'une presse à vis. Lorsque l'éponge de platine a été convenablement pressée, on la retire de la forme, et elle présente alors un morceau de platine solide, qui se brise pourtant encore sous le marteau. Après en avoir obtenu une quantité suffisante de pareils morceaux, on les expose au feu d'un four à porcelaine, qui dure pendant un jour et demi. Chauffés ainsi au rouge, ils diminuent de volume, souvent de $\frac{1}{5}$ de leur hauteur et $\frac{1}{8}$ jusqu'à $\frac{3}{16}$ de leur diamètre. Maintenant le platine est malléable — Dans l'Annuaire de 1830, j'ai décrit la méthode donnée par *Wollaston*, pour obtenir le platine malléable. *Sobolewskoy* prétend, que sous le rapport de l'économie, son procédé a l'avantage sur celui de *Wollaston*. Les raisons qu'il en donne paraissent justes, mais je pense qu'il est superflu d'en rapporter ici le détail. On sait que le platine est employé en Russie, pour en faire des monnaies. On en a frappé, jusqu'au commencement de 1834, pour 8,186,620 roubles. On fabrique chaque jour à la monnaie de Saint-Pétersbourg, environ 40 livres de platine malléable; chaque livre cause environ 29 roubles de frais.

Propriété du platine de condenser l'oxigène.

D'après les expériences que *Dobereiner* (1) a faites sur le

(1) Journ. f. prakt. Ch. I. 114. 369.

platine parfaitement divisé, qu'il appelle noir de platine (platinmohr), ce corps possède la faculté d'absorber l'oxigène de l'air, sans en prendre d'azote, par la même raison que le charbon de bois, par exemple, absorbe les gaz. Le pouvoir d'absorption du noir de platine excède toute compréhension, si toutefois les données sur lesquelles *Dobereiner* fonde ses calculs, sont quelque peu justes. Il trouve donc que le noir de platine, préparé par la décomposition du sulfate de platine au moyen de l'alcool, absorbe 250 fois son volume d'oxigène; que 4,608 grains de poudre, d'une pesanteur spécifique d'environ 16,0, absorbent 0,25 d'un pouce cube d'oxigène. Ainsi les pores de la masse n'en fissent-ils que $\frac{1}{4}$ du volume, ils retiennent l'oxigène avec une force égale à la pression de 1000 atmosphères. Pourtant si le poids spécifique du noir de platine est 16,0, et celui du platine compacte, exempt de pores formés mécaniquement 21,5, le volume des pores doit égaler les 0,344 et non pas les 0,25 du volume de la masse. Mais le phénomène reste presque aussi frappant, si on retranche une pression de quelques centaines d'atmosphères. La poudre de platine contenant ainsi de l'oxigène condensé, possède la propriété de convertir l'alcool dont on l'arrose, en acide acétique et l'acide formique en acide carbonique, sans avoir besoin du contact de l'air. Dans ce dernier cas, l'acide carbonique formé occupe juste un volume double de celui de l'oxigène contenu dans le noir de platine, ce qui offre un moyen comme pour déterminer directement la quantité d'oxigène absorbée par un poids connu de cette poudre. Retirée du liquide et séchée, elle absorbe à l'air la même quantité d'oxigène qu'auparavant. Le noir de platine, préparé par la décomposition du platinate de potasse au moyen de l'acide formique, n'absorbe que 170 à 190 fois son volume d'hydrogène; mais quand on le chauffe rapidement, il produit, de même que celui décrit plus haut, un dégagement de lumière considérable ressemblant à l'éclair. Il serait très intéressant de savoir si ce phénomène tient à la présence d'un corps inflammable dans la poudre de platine, ce qui d'ailleurs est vraisemblable; ou bien s'il appartient, au

contraire, à cette classe de phénomènes que nous ne pouvons concevoir pour le moment, mais qui, dès que l'explication nous en sera connue un jour, jeteront une vive lumière sur des parties de la science ignorées auparavant. Humecté avec de l'acide muriatique ou de l'ammoniaque, ce platine, finement divisé, perd la faculté d'absorber l'oxigène et cesse d'agir sur l'alcool. Mais cette propriété reparaît dès qu'on l'arrose de carbonate de soude, que l'on y laisse ainsi se dessécher, qu'on lave la masse et la fait sécher ensuite.

Nouvelle méthode pour préparer le noir de platine.

Bottger (1) a indiqué une méthode toute nouvelle pour préparer un noir de platine possédant à un haut degré les propriétés dont il vient d'être fait mention. On jette dans une dissolution concentrée de chloride de platine exempte d'acide libre, une certaine portion de l'amalgame de sodium, décrit plus haut. Il se forme bientôt un amalgame de platine, qu'on lave et sèche avec soin. On l'échauffe ensuite sur une lampe à esprit de vin, afin de chasser le mercure; l'amalgame commence à bouillir, se gonfle, et, à la fin de l'opération, il reste une masse grise et solide. On la brise, la chauffe plus fortement, et elle se transforme alors en une poudre noire. Cependant il ne faut pas pousser la chaleur jusqu'au rouge. Ensuite on la fait bouillir à plusieurs reprises, dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,21, qui dissout la plus grande partie de mercure. Cette poudre, ainsi préparée, contient encore 7 à 8 pour cent de mercure; elle possède la propriété d'enflammer l'hydrogène et de convertir l'alcool en acide acétique, à la température ordinaire. Mais si, avant de traiter par l'acide nitrique, l'on n'a pas chassé d'abord le mercure par la chaleur, on obtient une poudre qui ne manifeste pas ces caractères.

---

(1) Journ. f. prakt. Ch. III. 279.

Bottger (1) a en outre trouvé une nouvelle manière de préparer le sulfure de platine, par voie humide, analogue à celle que j'ai mentionnée plus haut pour le sulfure d'iridium. On dissout 1 partie de chloride de platine, évaporé à siccité dans le bain-marie, dans 4 parties d'alcool d'une densité de 0,85, filtre si la dissolution est trouble, et y ajoute une partie de sulfure de carbone. On bouche ensuite le vase, agite le liquide et le laisse reposer pendant une semaine, pendant laquelle il se prend peu à peu en une masse noire de la consistance de l'albumine coagulée. Le liquide présente alors une odeur forte d'éther. On agite ensuite cette masse avec de l'alcool, que l'on fait tomber goutte à goutte sur le filtre, et on le remplace à plusieurs reprises quand il est passé. Ensuite elle est mêlée avec de l'eau et portée à l'ébullition, et cette dernière opération doit être répétée plusieurs fois avec de nouvelle eau.

D'après *Bottger,* il se développe dans cette occasion un hydrogène carboné inflammable et brûlant avec une flamme bleue. On lave enfin le sulfure dans un filtre et le sèche dans le vide, sur l'acide sulfurique. Il possède maintenant une couleur grise foncée, presque noire, montre çà et là une cassure brillante, est insipide, et conduit l'électricité. Son poids spécifique de 7,224. A l'air il s'acidifie rapidement par la formation d'acide sulfurique; il n'est attaqué ni par les acides sulfurique et muriatique, ni par l'acide nitrique de 1,2; mais l'acide nitrique fumant le dissout en le transformant en sulfate de platine. Les alcalis sont sans action sur ce sulfure. Chauffé au rouge, il perd son soufre, qui brûle, et il reste 75,4 pour cent de platine; sa composition est donc $=PtS^2$. Il semble que la formation du sulfure de platine est due, dans cette occasion, à l'action réciproque de l'alcool, converti en produits éthérés et du chlorure, du sel, et du carbone, du sulfure de carbone. Mais si on n'a pas soin de faire bouillir cette combinai-

(1) Journ. f. prakt. Ch. I. 267.

son à plusieurs reprises avec de l'eau, ne forme-t-elle pas alors une combinaison de sulfure de platine et d'éther, analogue par sa nature aux combinaisons de platine découvertes par *Zeise?*

Séché à l'air, le sulfure perd une partie de son soufre, qui se transforme en acide sulfurique, lequel absorbe l'humidité de l'air et devient liquide. Si on en tire l'acide par le lavage, et qu'on sèche la poudre dans le vide, elle a maintenant le pouvoir de transformer l'alcool en acide acétique, sans pourtant l'échauffer jusqu'au rouge.

Cuivre, son action sur l'acide sulfurique.

Baruel jeune (1) arrosa de la limaille de cuivre l'acide sulfurique, ferma bien la bouteille et la laissa en repos pendant 6 mois. Au bout de ce temps la masse exhalait une odeur d'acide sulfureux. L'acide était incolore ou très-faiblement coloré en bleu; mais il devint bleu par l'addition d'un peu d'eau. Sur la paroi intérieure de la bouteille se trouvaient déposés de petits cristaux incolores de sulfate anhydre d'oxide de cuivre, qui se dissolvaient dans l'eau et la coloraient en bleu. Une substance brune floconneuse s'était déposée entre les grains de limaille; c'était du sulfure de cuivre. *Baruel* trouva que du cuivre placé dans une dissolution saturée d'acide sulfureux, donne également du sulfate et du sulfure de cuivre (2).

Oxidule de cuivre, sa préparation.

On peut encore ajouter les deux méthodes suivantes à celles que j'ai déjà données dans l'Annuaire de 1833, pour la préparation de l'oxidule de cuivre. D'après la première, indi-

---

(1) Journ. de Pharm. XX. 15.

(2) Il en est de même pour le fer, le zinc, et d'autres métaux. La poudre noire qui se forme toutes les fois qu'on dissout du cuivre dans l'acide sulfurique chaud est aussi du sulfure de cuivre.

quée par *Malaguti* (1), on fait fondre 100 parties de sulfate de cuivre cristallisé, bien pur, avec 57 parties de carbonate de soude cristallisé, verse la masse quand elle est fondue, la pulvérise, et, après y avoir ajouté 25 parties de limaille de cuivre fine, on chauffe le mélange dans un creuset, pendant vingt minutes, au rouge blanc. On obtient après le lavage un oxidule de cuivre d'un très-beau rouge. Le second procédé, qui est encore moins dispendieux et moins compliqué, m'a été communiqué par *Ullgren*. Il consiste à mêler bien intimement 6 parties de sulfate de cuivre anhydre avec $7\frac{1}{4}$ parties de limaille de cuivre, et à exposer ensuite le mélange à la chaleur du rouge blanc, dans un creuset fermé, de manière à laisser une issue au gaz acide sulfureux, sans que l'air puisse entrer. On ne doit ouvrir ce creuset que lorsqu'il est tout-à-fait refroidi. La masse est grenue et d'un rouge brun. On la broie et la lévige, et on obtient ainsi de l'oxidule rouge de cuivre entièrement pur de soufre et de cuivre en excès.

Plomb, sa volatilisation.

Fournet (2) a fait une série d'expériences dans le but de déterminer la quantité de plomb qui se sublime dans différentes opérations métallurgiques. Il est impossible de donner un extrait de ce travail; je renvoie donc à son mémoire.

Sous-oxide de plomb.

Boussingault (3) a étudié l'oxide gris de plomb, qu'on obtient par la distillation sèche de l'oxalate de plomb. Lorsque le dégagement de gaz cesse, on doit fermer hermétiquement la cornue, pour prévenir l'oxidation de la masse par la rentrée de l'air dans l'appareil refroidi. Une température trop élevée

---

(1) Annales de Ch. et de Phys. LVI. 261.
(2) Ibid. LV. 412.
(3) Ibid. LIV. 267.

décompose ce sous-oxide en plomb métallique et en oxide de plomb qui le dissout dans le verre. Le sous-oxide est d'un gris foncé presque noir; il se transforme en oxide déjà à une température encore insuffisante pour fondre le plomb. L'eau ne le décompose pas, même lorsqu'on le broie sous ce liquide avec du mercure; mais quand il y a contact de l'air, il se change facilement dans l'eau en oxide de plomb. Les acides le décomposent en plomb métallique et en oxide de plomb qui se dissout dans l'acide. 100 parties de sous-oxide, chauffées au rouge, donnent 103,6 d'oxide de plomb. Il consiste donc en 2 atomes de plomb et 1 atome d'oxigène $= Pb:O^2$.

L'oxalate d'oxidule d'étain, traité de la même manière, ne donne que de l'oxidule d'étain; l'oxalate d'oxide de bismuth laisse du bismuth métallique.

Nouveau sulfure de bismuth.

D'après *Mather* (1), on obtient un sulfure de bismuth contenant 1 atome de soufre sur 2 de bismuth, si on chauffe au rouge blanc, dans un creuset couvert, 3 parties de bismuth et une de soufre. La formation de ce sulfure se fonde sur la circonstance que le bismuth en excès se volatilise jusqu'à ce qu'il ne reste que cette combinaison. D'après l'analyse de ce chimiste, elle ne contiendrait pas tout-à-fait 1 atome de soufre pour 2 atomes de métal, 176 parties de sulfure de bismuth ont donné 154,945 de bismuth, 16,156 de soufre et 4,899 de perte. Comme le sulfure de bismuth et le bismuth se laissent fondre ensemble, l'existence du nouveau corps n'est pas suffisamment prouvée par l'expérience de *Mather*.

Oxide de zinc.

Wackenroder (2) a fait de nombreuses recherches sur la

(1) Silliman's Americ. Journ. of science. XXVII. 264.
(2) Annales des Pharm. X. 49. XI. 151.

préparation pharmaceutique de l'oxide de zinc pur. Les résultats de ces expériences se résument aux suivants : 1°. La préparation d'un oxide de zinc pur, par la combustion du zinc, n'est possible qu'autant qu'on peut se procurer le métal parfaitement pur. L'oxide préparé de cette manière contient ordinairement de l'oxide de plomb, de fer et de cadmium; 2°. La préparation de l'oxide de zinc, par voie humide, est plus avantageuse; mais on ne peut employer pour cela le sulfate du commerce, parce qu'il est souillé de sulfates terreux. On prépare le sulfate en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique étendu, sans emploi de chaleur, et en gardant toujours un excès de zinc. Cette dissolution ne contient, en fait de matières étrangères, qu'un sel d'oxidule de fer, qu'on décompose complétement en ajoutant à la dissolution du carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité assez abondant; ensuite on fait passer du chlore à travers la liqueur, jusqu'à ce que la plus grande partie du zinc précipité, soit redissoute; l'oxide de fer reste alors sous la forme d'une poudre brun-clair, insoluble. Le chlorite de soude peut aussi servir au même objet; mais lorsqu'il contient un excès de carbonate de soude, il arrive facilement qu'une grande quantité d'oxide de zinc se précipite avant qu'on ait ajouté assez de chlorite pour séparer tout le fer.

Au lieu de dissoudre le zinc dans de l'acide sulfurique, on peut employer de l'acide muriatique ordinaire du commerce, qui est souvent aussi bon marché; 3°. le meilleur réactif à employer, pour précipiter l'oxide de zinc de sa dissolution, est le carbonate de soude ou le carbonate d'ammoniaque, à froid et juste en quantité nécessaire. La présence de l'acide carbonique empêche la formation d'un sulfate basique. On obtient, par ce procédé, surtout si on s'est servi du carbonate d'ammoniaque, un précipité léger, qui a quelque ressemblance avec la *magnesia alba*, et qui, chauffé au rouge, donne de l'oxide de zinc blanc, léger et très-divisé. La quantité d'oxide de zinc, retenue en dissolution par l'acide carbonique, est trop minime pour mériter d'être prise en considération. En opé-

rant sur une dissolution boni-fluate, *Wackenroder* obtint un précipité contenant de l'acide sulfurique, qu'un excès de soude rendit mucilagineux, difficile à séparer et souillé d'un mélange de soude et d'acide sulfurique. Il pense qu'en faisant simplement digérer de l'oxide de zinc avec du carbonate de potasse ou de soude, on obtient une combinaison de l'oxide avec l'alcali, qui n'est pas décomposée par l'eau.

J'ai répété quelques-unes des expériences de *Wackenroder*, et j'ai trouvé ses résultats constatés. Dans une expérience, j'essayai d'employer le sulfate de zinc du commerce. Je mêlai une livre de ce sel contenant de l'eau de cristallisation avec une demi-once de salpêtre, en chauffant peu à peu le tout au rouge dans un creuset de Hesse. En dissolvant la masse dans l'eau, je reconnus que tout le fer était séparé; mais la dissolution avait une couleur rose pâle. L'oxide de zinc, que j'en retirai, avait une teinte tirant sur le jaune verdâtre; et traité par l'acide nitrique étendu, il laissait de l'oxide de manganèse. Dans les mêmes circonstances, le sulfate de zinc artificiel me donna de l'oxide de zinc parfaitement pur. La meilleure manière d'obtenir l'oxide pur d'alcali et d'acide sulfurique, est d'ajouter à la dissolution du sulfate, avant de la précipiter, une petite quantité de sel ammoniaque, et ensuite de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'une baguette humectée d'acide muriatique et placée près de la surface du liquide, indique la présence d'une faible quantité de l'ammoniaque libre.

Les rédacteurs des Annales de Pharmacie font remarquer à ce sujet (1) que le produit métallurgique connu dans la pharmacopée sous le nom de *tutia*, n'est plus produit dans la fabrication du laiton perfectionné. Ainsi, ce qu'on trouve dans le commerce sous le nom de *tutia* et de *nihilum album*, est une toute autre chose; c'est pourquoi on devrait rejeter entièrement ces préparations des pharmacopées.

---

(1) Annal. des Pharm. XI. 189.

Brillante combustion du fer.

Bierly (1) rapporte que du fer chauffé jusqu'au rouge blanc dans un fourneau de forge, et présenté immédiatement au courant d'un soufflet, continue à brûler comme dans l'oxigène. *D'Arcet* a modifié cette expérience de la manière suivante : il attache à l'extrémité d'un barreau de fer, à un cordon, au moyen duquel il imprime au fer suffisamment chauffé, un rapide mouvement de rotation, la combustion continue, accompagnée d'étincelles, et donne le spectacle d'une roue de feu, semblable à celle des feux d'artifices.

Amalgame de fer.

Bottger (2) a décrit une méthode pour préparer l'amalgame de fer. On l'obtient en mettant l'amalgame de sodium, cité plus haut, dans une dissolution concentrée de sulfate d'oxidule de fer. On secoue le mélange et laisse les deux corps aussi longtemps en contact qu'il se dégage encore de l'oxigène. Le produit obtenu est un liquide blanc d'argent, très-épais, attirable par un fort aimant. Il s'oxide à l'air et le couvre d'une croûte grise noirâtre. Soumis à la distillation, il laisse *du fer en poudre,* qui, chauffé au contact de l'air, et remué en même temps, s'enflamme. Les petites parcelles de fer brûlent sans jeter d'étincelles, mais avec beaucoup d'éclat, et ils se changent en oxide. L'expérience réussit très bien dans un verre à montre, chauffé sur la lampe à esprit-de-vin.

Sels : carbonate de potasse.

Bauersachs (3) a examiné le carbonate de potasse, qu'on obtient par la calcination de la crême de tartre. On réduit

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 496.
(2) Journ. f. prakt. Ch. I. 304.
(3) Annal. des Pharm. X. 140.

cette dernière substance en morceaux et on la fait brûler entre des charbons; on obtient ainsi du carbonate de potasse assez pur, mais contenant pourtant des traces de chlorure de potassium. Lorsqu'on opère la combustion dans un creuset, il se forme en même temps du cyanure de potassium, qui peut s'élever jusqu'à 2,6 pour cent du poids de la masse.

Cyanure de potassium.

Les frères *F.* et *E. Rodgers* (1) ont décrit plusieurs procédés pour la préparation du cyanure de potassium, qui méritent de fixer l'attention. 1°. Ils chauffent ensemble 70 grains de carbonate de potasse anhydre et 120 grains de cyanide de mercure. Il se dégage de l'acide carbonique et du mercure. Ils broient la masse, la font bouillir avec de l'alcool à 0,90 qui, par le refroidissement, dépose le cyanure de potassium cristallisé (2). On peut obtenir le cyanure de sodium de la même manière, mais les carbonates des terres alcalines ne sont pas décomposés. 2°. On chauffe jusqu'au rouge pendant 20 minutes, dans un creuset de porcelaine couvert, un mélange de poids atomiques égaux de cyanure de potassium, de fer et de carbonate de potasse anhydre. (Comme une certaine quantité de potassium est réduite aux dépens du cyanogène, il vaudrait certainement mieux de procéder de la manière suivante : on mêle bien intimement 2 équivalens de carbonate de potasse avec un peu de sucre et chauffe le mélange dans un creuset couvert, jusqu'à ce que tout le sucre soit carbonisé; on pulvérise ensuite vivement la masse, la mêle avec un équivalent de cyanure de fer et de potassium anhydre, et la calcine dans un creuset couvert. Par ce moyen le carbone en excès réduit la potasse, et on peut obtenir 50 pour cent de plus de

(1) L. and E. Phil. Mag. IV. 91.

(2) Il est impossible que la masse obtenue soit du cyanure de potassium pur; une partie de la potasse doit s'être changée en cyanate de potasse, qui est aussi soluble et cristallisable dans l'alcool.

cyanure de potassium.) Cette méthode fournit un produit considérable. On extrait le cyanure de potassium au moyen de l'alcool. 3°. 3 parties de carbonate de potasse anhydre (ou 2 1/2 parties de carbonate de soude) sont mêlées à 2 1/2 parties de bleu de Prusse, et traité comme précédemment. (Ici encore l'emploi d'un carbonate alcalin, mêlé de charbon, me semble préférable.)

Sesquicarbonate de soude.

Winkler (1) a donné le procédé suivant pour préparer le sesquicarbonate de soude : on dissout ensemble dans 4 onces d'eau, 100 grammes de carbonate de soude anhydre et 150 grammes de bicarbonate bien pulvérisé, et on ajoute à cette liqueur 4 onces d'alcool à 80 pour cent, ayant la précaution d'empêcher qu'ils ne se mélangent. Le vase employé doit être peu large et couvert. Il se forme sur les parois du vase, à la hauteur de la surface de contact des deux liquides, des prismes à 4 pans. L'alcool se mêle peu à peu à la dissolution saline, et au bout d'un certain temps il cristallise du carbonate double et du carbonate neutre de soude; mais tous les deux se trouvent plus bas que le sesquicarbonate. Par la calcination de ce dernier sel, *Winkler* n'obtint que 70 pour cent de carbonate de soude, au lieu de 72,69. Il attribue cette différence à la présence de 1 1/2 atome d'eau; cette hypothèse est inadmissible : ou bien son expérience était fautive, ou bien le sel qu'il a analysé contenait un peu de bicarbonate. D'après les expériences de *Haidinger* (Annuaire de 1827), ce sel doit contenir 2 atomes d'eau.

Carbonate de soude avec 5 atomes d'eau.

Persoz (2) a décrit un carbonate de soude, qui se trouvait cristallisé dans une eau-mère de cyanure de fer et de potas-

---

(1) Buchners's Repert. XLVIII. 217.

(2) Poggend. Annal. XXXII. 303, et l'Instit. 1835. n° 54.

sium et qui provenait, à ce qu'il suppose, de ce que la potasse contenait de la soude. Ce sel forme des octaèdres hémiprismatiques et renferme 5 atomes d'eau. Nous avons ainsi trois combinaisons du carbonate de soude avec l'eau, savoir avec 5, 8 et 10 atomes. La dernière proportion est la plus commune; le sel à 8 atomes d'eau s'obtient en faisant fondre le premier sel dans son eau de cristallisation, par un refroidissement lent.

Sulfate d'ammoniaque sans eau.

H. Rose (1) a fait des recherches très-intéressantes sur un sel qui se forme, par la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec le gaz ammoniaque. Il l'obtient de la manière suivante : dans une bouteille spacieuse et bien refroidie, on conduit des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, de sorte que les parois se couvrent d'une mince couche d'acide. On fait ensuite entrer dans la bouteille, refroidie continuellement, un courant de gaz ammoniaque, desséché en passant sur de la potasse caustique. On procède avec lenteur, afin que la masse ne s'échauffe pas. Il est difficile de saturer complètement l'acide. Il se forme à l'extérieur une combinaison neutre facile à détacher en poudre; au-dessous se trouve un sel acide, d'un aspect vitreux, qui adhère fortement au verre, et ne se sature tout-à-fait que lentement. *Rose* n'a fait aucune expérience sur ce dernier corps, qui n'est pas moins intéressant que l'autre.

La combinaison neutre, pulvérulente, est séparée, réduite aussi vite que possible en poudre très-fine, et exposée de nouveau dans un courant de gaz ammoniaque, afin que la saturation soit complète. Elle forme alors une poussière légère, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. La dissolution est d'une saveur saline et amère, assez

---

(1) Poggend. Annal. XXXII. 303, et l'Instit. 1834. n° 72.

semblable à celle du sulfate d'ammoniaque ordinaire. Elle donne par la distillation sèche, les mêmes produits, mais moins l'eau. D'après l'analyse de *Rose*, ce sel consiste en 1 atome d'acide sulfurique et 1 atome double d'ammoniaque $N^2H^6SO^3$, et il contient 70,03 pour cent d'acide sulfurique, et 29,97 d'ammoniaque. Comme on sait que toutes les combinaisons de l'ammoniaque avec les oxacides contiennent 1 atome d'eau, on devrait présumer que ce sel, dissout dans l'eau, formerait du sulfate d'ammoniaque ordinaire, ou plutôt du sulfate d'oxide d'ammonium; mais cette supposition est fausse. La dissolution évaporée donne des cristaux d'un sel anhydre comme auparavant; en un mot, le sel d'ammoniaque est aussi fixe que le sel d'oxide d'ammonium. J'ai fait remarquer, dans mon traité de chimie qu'il faut distinguer les sels d'ammonium et les sels d'ammoniaque; ce que nous désignons généralement par la dernière dénomination, devrait souvent appartenir à l'autre classe. Il faut, une fois pour toute, se décider à une dénomination juste. Peut être cependant est-il encore trop tôt, attendu que beaucoup de chimistes ne se sont pas encore formé une opinion définie sur ce sujet.

Parmi ceux-ci, il faut compter *H. Rose*, qui ajoute encore deux autres hypothèses à celles que je viens de mentionner, et laisse à chacun à fixer librement son choix sur celle qui lui paraîtra la plus vraisemblable. Ces deux hypothèses sont: 1 . que l'acide sulfurique, semblable à l'acide phosphorique, a deux modifications isomères, vue à laquelle *Rose*, dans son mémoire, donne la préférence; 2°. que ce sel est un amide dont on doit exprimer ainsi la composition : $SO^2N^2H^4 + H^2O$.

La différence entre la composition d'un sel d'ammonium et d'un sel d'ammoniaque avec un oxacide, est beaucoup plus grande qu'elle ne paraît à la première vue. Si le sel dont nous parlons est $= N^2H^6SO^3$, le sel d'ammonium doit être ou $N^2H^8 + SO^4$, dans lequel cas nous aurions le métal ammonium et du soufre combiné à 4 atomes d'oxigène; ou bien $N^2OH^8 + SO^3$, dans lequel le premier membre seulement est différent. Mais ces deux formules sont deux expressions différentes

d'une seule et même idée fondamentale. La première est-elle plus juste sous le point de vue théorique? Dès que l'expérience démontre que le sel d'ammoniaque n'est pas transformé par l'eau en sel d'ammonium, on devait prévoir que les échanges doubles ordinaires, opérés par les sels d'ammonium, ne se feraient pas avec les sels d'ammoniaque. C'est précisément ce que *Rose* a trouvé. A la température ordinaire, il n'y a que les affinités les plus puissantes qui puissent produire une transformation partielle en sel d'ammonium; les affinités plus faibles sont sans aucun effet. La chaleur de l'ébullition les appuie jusqu'à un certain degré; mais presque dans tous les cas le changement n'est complet qu'à la chaleur rouge. Ainsi *Rose* trouva que le sel n'était pas altéré par l'eau bouillante. Le chlorure de barium occasionne la formation de sulfate de baryte; mais cette formation, loin d'être spontanée, prend beaucoup de temps, sans même devenir complète; quand on fait bouillir, il se forme encore plus de sulfate de baryte, mais pourtant le sel d'ammoniaque est loin d'être entièrement décomposé; seulement quand on fait sécher, la transformation en sulfate de baryte et chlorure d'ammonium devient complète. Le chlorure de strontium, celui de calcium, n'agissent qu'à l'aide de l'ébullition, et encore l'action est-elle très-faible et le résultat très-incomplet. De même les alcalis fixes, et le chloride de platine ne s'emparent, les premiers que d'une partie de l'acide, le dernier que d'une portion de l'ammoniaque. *Rose* termine ce mémoire important, en annonçant qu'il a fait passer du gaz ammoniaque à travers la dissolution bleue de soufre dans l'acide sulfurique, et que le liquide est devenu d'abord rouge cramoisi. Il déposa ensuite du sulfate d'ammoniaque en une poudre blanche avec des points rouges. Dissous dans l'eau, le dépôt donna le sulfate d'ammoniaque décrit plus haut, du sulfite d'ammoniaque et du soufre libre.

Sulfite d'ammoniaque anhydre.

Rose (1) a publié des recherches non moins intéressantes sur le sulfite d'ammoniaque anhydre, sel que *Dobereiner* avait déjà obtenu. Le gaz acide sulfureux se combine en deux proportions avec le gaz ammoniaque. L'une des combinaisons est à volume égal; pour l'obtenir, il faut un grand excès de gaz acide sulfureux; c'est un sel acide d'ammoniaque, dont *Rose* n'a pas décrit davantage les propriétés. Si le gaz alcalin est en excès, 2 volumes se combinent à 1 volume du gaz acide. Ils se combinent en une masse jaune rougeâtre, onctueuse, qui, refroidie, forme des cristaux rouges étoilés. Ce sel est très-soluble dans l'eau et tellement soluble qu'il a encore plus d'affinité pour elle que la plupart des sels déliquescens. En absorbant l'humidité de l'air, il perd sa couleur; sa dissolution est d'abord jaunâtre, mais devient bientôt incolore. Son rapport au sel correspondant d'ammonium, est le même que celui de sulfate anhydre. Lorsqu'on essaie d'étudier, au moyen des réactifs, les propriétés du sel dissous dans l'eau, on s'aperçoit d'une foule d'inégalités impossibles à prévoir, qui embrouilleraient celui qui ne pourrait trouver l'énigme que présente ce sel. Cette énigme a été résolue avec beaucoup d'habileté par *Rose*. Elle consiste en ce que le sel dissous depuis peu, est un sel d'ammoniaque encore tout-à-fait pur, mais qui se transforme ensuite peu à peu de lui-même, en sel d'ammonium. L'ébullition opère de suite ce changement; mais au lieu de sulfite d'oxide d'ammonium, il se forme de 4 atomes de sulfite d'ammoniaque, 2 atomes de sulfite et 1 atome d'hyposulfate d'ammoniaque. Ainsi, on peut trouver, dans la dissolution, les trois acides en même temps, de même que dans le sel fraîchement dissous, on ne trouve que de l'acide sulfureux. Mais, même dans ce cas, quelques réactifs

(1) Poggend. Annal. XXXIII. 235, et l'Instit. 1835. n° 89.

déterminent une transformation immédiate en sel d'ammonium. Ainsi, l'acide muriatique sépare à froid de l'acide sulfureux, sans que le liquide soit troublé par du soufre; une autre partie de la même dissolution donne, traitée par le chlorure de barium, du sulfate de baryte, et enfin, dans un troisième cas, le nitrate d'argent forme de l'hyposulfate d'argent. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution, à laquelle on a ajouté de l'acide muriatique, et qui était restée claire, il se sépare du soufre, ce qui prouve qu'ici, comme dans le sulfate, la réaction à la température ordinaire de l'air n'est que partielle, et ne devient complète qu'à l'aide de la chaleur, auquel cas il se forme alors un sel d'ammonium. Il y a néanmoins des cas dans lesquels l'acide sulfureux ne se décompose pas; ainsi *Rose* obtint seulement du sulfite de potasse, en faisant bouillir le sel fraîchement dissous avec un excès de potasse caustique, assez long-temps pour que tout l'ammoniaque pût se dégager.

Si, au contraire, l'on évapore à une douce chaleur, ou dans le vide, on obtient un mélange de sulfate et d'hyposulfate de potasse. C'est aussi pour ce sel que *Rose* préfère l'hypothèse suivant laquelle il contiendrait une variété isomérique de l'acide sulfureux, qu'il considère comme composé de $SO+SO^3$, de même qu'on peut considérer l'acide hyposulfureux comme $S+SO^2$. Cette comparaison n'est pourtant pas appuyée par la capacité de saturation de l'acide sulfureux, tandis que les deux autres formules se fondent sur la capacité de saturation de l'acide.

Chromate de Chaux.

Joss (1) a démontré que le chromate de chaux qu'on obtient, en faisant digérer ensemble du chromate de plomb et de l'hydrate de chaux, n'est pas décomposé par l'acide

(1) Journ. f. praks. Chimie. I. 121.

oxalique, comme *Mainbourg* l'avait avancé, en proposant l'emploi de cet acide pour préparer l'acide chromique. On obtient bien de l'oxalate de chaux, mais la liqueur évaporée donne un sel jaune et un autre rougeâtre, qui n'ont point encore été examinés, mais dont ni l'un ni l'autre n'est de l'acide chromique.

Cyanure d'iridium et de potassium.

Booth (1) a trouvé qu'on obtient du cyanure d'iridium et de potassium en calcinant faiblement, mais long-temps, à l'abri du contact de l'air, un mélange bien intime d'iridium en poudre et de cyanure de fer et de potassium anhydre. On broie la masse qui a diminué de volume, et en extrait le sel avec de l'eau bouillante. La dissolution presque incolore, évaporée, donne ordinairement d'abord des cristaux de cyanure de fer et de potassium, et le sel d'iridium cristallise en dernier. Il forme de longs prismes à quatre pans, qui sont ordinairement des cristaux jumeaux semblables à ceux du gypse. Ils sont parfaitement clairs et incolores, et ne présentent pas le même jeu de couleurs du jaune au bleu que le sel de platine correspondant. Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Leur dissolution n'est pas précipitée par l'acide muriatique. Ils ne contiennent pas d'eau. Chauffés, ils décrépitent fortement et deviennent noirs.

Par une chaleur plus forte, ils entrent en fusion, et ils se séparent de l'iridium. Ce qui reste, quand la masse a été lavée, est une combinaison d'iridium, de fer et de carbone, qui, allumée en un point, continue d'elle-même à brûler. L'acide muriatique en sépare ensuite l'oxide de fer et laisse l'oxide d'iridium à nu.

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 167.

Chlorure d'argent.

Boussingault (1) a montré que l'argent décompose à la chaleur rouge le gaz acide hydrochlorique, en hydrogène et en chlore, avec lequel il se combine, mais que l'action cesse dès que l'argent s'est couvert d'une couche de chlorure. Mais lorsqu'on mêle l'argent avec de l'argile, surtout avec une argile qui contient du sel marin, avec lequel le sel d'argent forme une combinaison très fusible, le chlorure d'argent est absorbé par l'argile, et l'argent qui se maintient pur à sa surface, peut être tout-à-fait transformé en chlorure. Cette expérience nous explique pourquoi il se forme du chlorure d'argent dans la cémentation par l'argile et un peu de sel marin. La présence d'un peu d'humidité ou le contact d'un air chargé de vapeurs d'eau, est pourtant nécessaire pendant la cémentation; autrement il ne se forme pas de chlorure d'argent.

Vogel (2) a trouvé que l'argent chauffé décompose le sel ammoniaque lorsqu'on le met en contact avec ce dernier sous forme de vapeurs; il se dégage de l'ammoniaque et il se forme du chlorure d'argent. L'argent demeure intact dans une dissolution de sel ammoniaque, lorsque l'air est exclu; mais si le métal est en même temps en contact avec l'air, l'ammonium se transforme en ammoniaque, qui se dégage, et le chlore, se combinant à l'argent, donne du chlorure, qui se dissout dans la dissolution, si elle est concentrée. La solubilité du chlorure d'argent dans le sel ammoniaque est beaucoup plus grande à chaud, de telle sorte qu'une dissolution saturée à chaud donne par le refroidissement des cristaux de chlorure d'argent. Par l'addition d'une grande quantité d'eau, le chlorure est précipité, pourtant pas en totalité. Il est vrai que l'acide muriatique ne trouble plus la dissolution, mais l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure d'argent.

(1) Annal. de Chimie et de Physique. LI. 337.
(2) Journ. f. prakt. Chimie. II. 200.

Combinaison de chloride de mercure avec du chlorure de cuivre et du chlorure de potassium.

De Bonsdorff (1) a décrit un sel cristallisé, qui consiste en 3 chlorures; on dissout ensemble dans l'eau 1 partie de chlorure de potassium, $\frac{1}{2}$ partie de chloride de cuivre cristallisé, et 2 parties de chloride de mercure, et abandonne la dissolution à l'évaporation libre. Le sel produit cristallise en prismes rectangulaires à base rhombe, qui sont souvent tronqués et sont alors hexagones ou décagones. Aux extrémités, ils sont tantôt tronqués rectangulairement, tantôt terminés par deux plans. Leur couleur varie entre le vert d'herbe et le vert d'émeraude. Le sel forme facilement de belles efflorescences de couleur olive. Il est inaltérable à l'air sec; mais dans un atmosphère humide, il se ternit à la surface. L'eau froide le décompose; elle se colore en bleu, et les cristaux prennent l'apparence de squelettes rayonnés! Le sel se dissout dans l'eau bouillante, et, par concentration de la liqueur, on l'obtient de nouveau cristallisé et sans altération. Mais si l'on refroidit trop vite, il se forme un sel blanc en cristaux étoilés, et la dissolution devient bleue. Il est insoluble dans l'alcool anhydre; mais l'esprit de vin ordinaire le dissout et se colore en même temps en vert d'herbe. Chauffé, il brunit, donne de l'eau, et il se sublime du chloride de mercure. Voici la composition de ce sel, déterminée par l'analyse : $3(KCl^2+HgCl^2)+CuCl^2+H^2O$. D'après les vues théoriques que *De Bonsdorff* a adoptées, ce sel est un double sel consistant en 3 atomes de chloride de mercure et de potassium et de 1 atome de chloride de cuivre hydraté. Dans ce dernier, il considère l'eau comme formant l'acide et le chloride de cuivre, comme constituant la base. Mais puisque le chloride de cuivre rougit le papier de tournesol, il serait plus rationnel de prendre l'eau

(1) Kongl. Vetens. Acad. Handl. 1834. p. 89.

pour base. — *De Bonsdorff* propose, pour de pareils sels, la formule suivante : $3.KCl^2,3HgCl^2,+CuCl^2H^2O$. Quel que soit l'hypothèse qu'on admette sur la constitution de ce sel, il n'en est pas moins remarquable, par sa différence, des autres combinaisons ordinaires.

Fulminate d'oxidule de mercure.

Cremascolie (1) prépare le fulminate de mercure de la manière suivante, qui semble moins dangereuse que le procédé ordinaire. Il verse 6 onces d'acide nitrique, d'une densité de 1,3 sur $\frac{1}{2}$ once de mercure, dans une bouteille qu'il conserve ensuite pendant une minute dans l'eau bouillante. Lorsque le mercure est dissout et que la liqueur a pris une température de + 12°, il ajoute 4 onces d'alcool de 0,833. La bouteille est alors placée de nouveau dans l'eau bouillante pendant 2 à 3 minutes, au bout duquel temps ou bien s'il se produit des vapeurs blanches, on l'en retire. La réaction est alors très faible. On met la bouteille dans un lieu frais, le fulminate de mercure se forme peu à peu, et se dépose dans le cours de quelques heures sous la forme d'un précipité cristallin, qui, lavé et séché, pèse 5 drachmes.

Sulfate d'oxide de cuivre avec sulfate de potasse.

Brunner (2) a fait de nouvelles recherches sur le sel de cuivre, que j'ai mentionné dans l'Annuaire de 1831, à propos de quelques remarques et de plusieurs expériences que j'ai faites moi-même sur ce sel et qui se trouvent publiées dans l'Annuaire pour 1832. Or, ce chimiste avait trouvé qu'en dissolvant dans l'eau le sulfate d'oxide de cuivre et de potasse, $KOSO^3+CuOSO^3$, et qu'en chauffant la dissolution presque jusqu'à l'ébullition, il se formait un précipité cristallin dont

(1) Annal. de Pharm. X. 89.
(2) Poggend. Annal. XXXII. 221.

la composition équivalait à $KO+4CuO+4SO^3+4H^2O$, que ce sel, lavé à l'eau bouillante, se changeait en $15CuO+4SO^3+12H^2O$. Je pensais que ces sels et surtout le dernier, pourraient être des mélanges de deux sels. *Brunner* a donc renouvelé ses expériences, et trouvé qu'on obtient le premier sel d'une manière constante. L'analyse donna :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Oxide de cuivre.........	38,867	4	39,440
Potasse................	11,831	1	11,734
Acide sulfurique........	40,275	4	39,875
Eau...................	9,026	4	8,951

Les expériences de *De Bonsdorff*, rapportées plus haut, montrent que des sels très-compliqués peuvent être formés d'une manière qui ne s'accorde pas avec la nature des autres combinaisons. Il est donc probable que ce sel consiste en 1 atome de sulfate de potasse, 3 atomes de sulfate d'oxide de cuivre avec 3 atomes d'eau de cristallisation et 1 atome d'oxide de cuivre hydraté. $=KOSO^3+3.CuOSO^3+CuOH^2O$. Il trouva le résidu insoluble, obtenu par le lavage à l'eau bouillante, diversement composé dans des expériences différentes; ce qui prouve qu'il était un mélange de deux sels basiques, exempts de potasse, qu'il était imposible d'isoler.

Vert de Schweinfurt.

Sous la direction de *Liebig*, *Ehrmann* (1) a étudié le vert de Schweinfurt, cette belle couleur dont j'ai indiqué la préparation dans l'Annuaire de 1824. D'après *Ehrmann*, on l'obtient en grand de la manière suivante : on mêle 10 parties d'acétate basique de cuivre avec assez d'eau à + 50°, pour former une bouillie bien liquide, qu'on fait passer à travers un tamis de crin, pour séparer les parties étrangères, provenant de la préparation du sel de cuivre. On fait en même temps

(1) Annales de Pharmacie. XII. 92.

une dissolution de 8 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau bouillante, et la porte, dans une chaudière de cuivre, à une vive ébullition. On ajoute alors promptement l'acétate de cuivre, ayant soin d'empêcher que le liquide cesse de bouillir. Au bout de quelques minutes, la couleur est formée. Si l'ébullition a été interrompue, la couleur est sale; on remédie à cet inconvénient en ajoutant du vinaigre, et faisant bouillir de nouveau pendant quelques minutes. Le précipité devient alors cristallin et possède la véritable couleur. Comme l'acide arsénieux ne se dissout que difficilement et lentement dans l'eau, on ajoute ordinairement 3/4 pour cent du poids de l'acide arsénieux, de carbonate de potasse, qu'on sature par l'acide acétique lorsque la dissolution est complète. La liqueur qui a laissé déposer le vert, est acide et contient de l'acide arsénieux et de l'oxide de cuivre. On l'emploie avec grand avantage dans une nouvelle opération, pour y dissoudre l'acide arsénieux.

On obtient aussi le vert de Schweinfurt, en mêlant deux dissolutions bouillantes, l'une d'acétate neutre d'oxide de cuivre, et l'autre d'autant d'acide arsénieux. Il se forme un précité gélatineux, d'une couleur vert olive assez sale, qui devient peu à peu cristallin par le refroidissement, et prend une superbe couleur verte. On l'appelle ordinairement vert de Vienne. Le précipité devient plus facilement cristallin, lorsqu'on a la précaution de faire bouillir encore quelques minutes, après avoir mêlé les deux dissolutions.

Ehrmann considère ces deux produits comme une seule et même combinaison; c'est pourquoi il n'a analysé que le dernier, comme étant le plus pur. En voici le résultat :

	Trouvé.	Atome.	Calculé.
Oxide de cuivre.........	31,666	4	31,243
Acide arsénieux.........	58,699	3	58.620
Acide acétique...........	10,291	1	10,135

La formule pour le vert da Schweinfurt, est donc $CuOC^4H^6O^3+3.CuOAs^2O^3$. Les caractères chimiques sont in-

solubilité dans l'eau, sa solubilité dans les acides, même dans l'acide acétique, qui s'emparent du cuivre et laissent l'acide arsénieux. Les alcalis en extraient l'acide et séparent l'oxide de cuivre qui, si la liqueur est portée à l'ébullition, se réduit en oxidule par l'arsénite.

Doubles sels de cyanure de cuivre.

Cenedella (1) a décrit un cyanure de cuivre et de potassium, qu'on obtient ainsi : on place dans un canon de fusil, fermé par le bas, 1 once de sang de bœuf, séché et pulvérisé; dessus l'on met 2 pouces de haut de charbon concassé, ensuite 1 once de carbonate de potasse mêlé à 2 drachmes de charbon et 2 drachmes du résidu de la distillation sèche de l'acétate de cuivre. On échauffe le canon de fusil jusqu'au rouge, d'abord à la place où est la potasse, ensuite en descendant peu à peu vers le bas, jusqu'à ce qu'il ne sorte plus, par l'ouverture, aucun produit volatil. On traite la masse par l'eau, et évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle se couvre d'une pellicule; il se dépose par le refroidissement des cristaux rouges, irréguliers, qu'on purifie par des cristallisations réitérées. Ces cristaux sont prismatiques, d'un rouge pâle, ont une saveur métallique, mordante et semblable à celle de l'acide hydrocyanique, absorbent l'humidité de l'air, et se décomposent ainsi en un sel pulvérulent, d'une couleur jaune, qui est une autre combinaison du cyanogène avec le cuivre et le potassium. Les expériences de *Cenedella* mettent hors de doute que ce sel consiste en cyanogène, cuivre et potassium; il doit en outre contenir 21 pour cent d'eau. D'après son analyse, il consisterait en $Cu^2Cy^2+KCy^2+H^2O$; mais l'analyse ne justifie pas du tout cette composition. Je passe sous silence la suite de sels doubles que *Cenedella* a obtenus au moyen de cette combinaison; car ses expériences décèlent la confusion de ses idées et son peu d'habileté dans les recherches pratiques.

---

(1) Pharm. Centralbl. 1834. n° 19. p. 289.

Dans le cours des recherches que j'ai analysées, les frères *Rodgers* ont essayé, mais sans succès, de préparer du cyanure de cuivre et de potassium, en brûlant ensemble du carbonate de potasse, du cuivre et de la colle de poisson; mais ils l'ont obtenu en faisant digérer de l'oxide de cuivre hydraté, avec de l'acide prussique et du cyanure de potassium; ils obtinrent ainsi une dissolution rouge, parfaitement neutre; si on n'ajoute pas d'acide hydrocyanique, elle est rouge, il est vrai, mais elle contient encore de la potasse libre. Les frères *Rodgers* l'obtinrent une fois incolore. Chauffée, elle devint d'abord jaune, puis incolore. La dissolution rouge neutre forma, avec les sels des métaux, des précipités différant en couleur de ceux qu'on obtient au moyen du sel vert découvert par *Gmélin;* ainsi elle produit, par exemple, avec le sulfate d'oxidule de fer, un précipité blanc, avec le sulfate de cuivre, un précipité jaune, et avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, tirant sur le rouge, au moyen de l'acide tartrique; le sel de potassium ne pouvait être changé en un cyanure de cuivre, possédant des caractères acides, mais il se précipitait un cyanure de cuivre d'une couleur rouge pâle.

Iodure de Plomb.

Denot (1) a étudié l'iodure de plomb. Voici le résultat de ses expériences : l'iodure de plomb est soluble dans l'eau bouillante; il se précipite, par le refroidissement de la dissolution, en paillettes d'un jaune d'or, à six pans; la dissolution est tout-à-fait incolore; après le refroidissement complet, elle contient 1 partie d'iodure de plomb pour 1235 d'eau. Ce sel se dissout dans 125 parties d'eau bouillante. Quand on précipite un mélange d'acétate neutre et d'acétate basique de plomb par l'iodure de soude, on obtient un iodure neutre et un iodure basique, et on peut extraire le premier au moyen de l'eau bouillante; il reste ensuite un sel basique jaune citron,

---

(1) Journ. de Pharm. XXI. 1.

qui consiste en 1 atome d'iodure et 1 atome d'oxide de plomb. Il contient 1 atome d'eau, qui ne se dégage qu'à + 200°. Si l'on précipite, au contraire, de l'acétate basique de plomb avec de l'iodure de potassium, on obtient une poudre jaune pâle, tout-à-fait insoluble dans l'eau, qui est $PbI+2PbO+H^2O$, et qui perd aussi difficilement son eau. Avec l'acétate surbasique de plomb, on obtient PbI^2+5PbO. *Denot* prétend avoir trouvé, par la combinaison immédiate de l'iode et du plomb, un iodure bleu qui paraît être Pb^2I^2, mais qu'il n'a pas étudié complètement.

Brandes (1) a fait des expériences sur le même sujet; mais il a trouvé que l'acétate basique donnait la combinaison PbI^2+PbO. Il est pourtant impossible de deviner ce qu'est devenu le troisième atome de plomb combiné à l'acide acétique, et qui ne peut être resté dissous. *Brandes* a prouvé que la même combinaison se forme quand on précipite l'iodure de plomb dans une dissolution contenant de l'acétate en excès, et que de l'acide acétique y devient libre.

Chlorure de plomb basique.

De même, lorsqu'on abandonne pendant quelque temps du chlorure de plomb, en contact avec une dissolution d'acétate neutre, il se forme une combinaison correspondante de $PbCl^2+PbO$ qui contient 2 1/2 pour cent d'eau. Elle est insoluble dans l'eau et se fond facilement en un liquide jaune, fumant, qui se prend en une masse blanche. Le brômure de plomb agit de même.

Brômure de plomb basique.

La combinaison $PbBr^2+PbO$ est une poudre blanche, qui, chauffée, devient brune, ensuite rouge et rouge brune; plus tard elle se fond et fume à l'air. Après le refroidissement, le

(1) Annal. des Pharm. X. 269.

sel non fondu est une poudre jaune, mais la partie fondue présente une masse d'un blanc un peu jaunâtre, transparente et nacrée.

Sulfate de zinc.

Van der Zoorn (1) a trouvé que les cristaux de sulfate d'oxide de zinc hydraté, perdent, à une température de $+110°$, six atomes d'eau, mais retiennent le 7e atome, qui n'est chassé que par une chaleur beaucoup plus forte. *Graham* (2) a cherché à démontrer que ce dernier atome d'eau forme une partie intégrante du sel, et que cette observation s'étend aussi aux sulfates de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse, de chaux et de magnésie. Si l'on combine ces sels à 1 atome de sulfate de potasse, ce dernier prend la place de l'eau, dont le sel ne prend plus que 6 atomes, qui s'en séparent facilement à $+100°$ ou à quelques degrés au-dessus. Cette observation est fort singulière, mais elle ne prouve peut-être que ce qui était déjà connu, savoir : que 1 atome est retenu avec plus de force que plusieurs atomes, et que l'affinité de combinaison diminue en raison inverse du nombre des atomes.

Carbonate de zinc.

Wackenroder (3) a étudié le carbonate de zinc et obtenu des résultats qui s'accordent, sous un certain point, avec ceux que j'ai publiés il y a 17 ans; mais ils s'en éloignent pourtant à d'autres égards. *Wackenroder* a trouvé, de même que moi, qu'il est fort difficile d'avoir un précipité qui ne contient pas une petite quantité d'acide ou d'alcali. Nos expériences s'accordent aussi en ce que nous avons obtenu un résidu égal à 73 à 74 pour cent du sel; mais elles diffèrent pour la quantité relative d'eau et d'acide carbonique dégagés. Les expériences de *Wackenroder* donnent la formule $3ZnO+CO^2+4H^2O$,

(1) Ed. Phil. Journ. XVII. 408.
(2) Ibid. 422.
(3) Annal. des Pharm. XI. 156.

les miennes $8ZnO + 3CO^2 + 6H^2O$. Les premières expériences ont été faites avec tant de soin et ont été répétées si souvent, qu'elles doivent inspirer de la confiance. Mais nos méthodes d'analyses sont différentes. J'ai pesé l'eau et l'acide carbonique chacun séparément. *Wackenroder* a déterminé l'acide carbonique par le volume et considéré la perte comme de l'eau; il ne pouvait se servir de la même portion de sel, pour déterminer directement l'oxide de zinc, mais il était obligé d'en calciner une nouvelle quantité. Dans mes expériences, j'ai chauffé au rouge, dans une petite cornue, soufflée à la lampe, le sel de zinc, préalablement bien séché avant la pesée, et j'ai fait passer les gaz, l'eau et l'acide carbonique à travers un tube de chlorure de calcium fondu. *Wackenroder* a introduit, dans de l'acide muriatique, sur du mercure, une quantité connue, 1/3 de gramme, par exemple, de carbonate de zinc, et a déterminé ainsi le volume de l'acide carbonique, sans faire entrer en compte la partie du gaz restée dissoute dans le liquide. Il est donc probable que ses expériences ont donné une proportion trop faible d'acide carbonique. Néanmoins, comme mon analyse ne donne aucune formule simple, j'ai répété mes expériences. 2,8665 gr. de carbonate de zinc, préparé à froid par la méthode décrite plus haut, furent d'abord séchés dans le vide à + 100°. Ensuite on y fit arriver de l'air parfaitement sec, en ayant soin de maintenir en même temps la cornue dans un bain d'eau bouillante. Cette quantité s'est réduite à 2,8515 gr. de sel sec. Je le décomposai à une forte chaleur rouge, soutenue pendant environ 1/2 heure; je déterminai l'eau de la même manière que dans les analyses organiques et déterminai l'acide carbonique par la perte. J'obtins pour résultats : 2,0915 gr. d'oxide de zinc, 0,4545 gr. d'acide carbonique, et 0,3055 d'eau, ce qui donne en cent la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Oxide de zinc...	73,347	5	73,86
Acide carbonique	15,939	2	16,24
Eau	10,714	3	9,91

$= 2ZnOCO^2 + 3.ZnOH^2O$. On voit que la différence dans l'expérience est dans une petite quantité d'eau que le sel retient avec opiniâtreté.

Schindler (1) prétend de nouveau avoir obtenu, en précipitant une dissolution concentrée de sulfate de zinc (1 partie du sel cristallisé dans quatre parties d'eau), par du carbonate de potasse, un carbonate de zinc qui contient 56,2 d'oxide de zinc, 27,4 d'acide carbonique, et 7,6 d'eau $= 3ZnOCO^2 + ZnOH^2O$, ce qui est évidemment encore une erreur. J'ai répété l'expérience et trouvé que le précipité était un mélange du sel décrit ci-dessus avec un carbonate double de zinc et de potasse.

Cyanide de fer et de potassium, et acide hydro-cyanique ferreux rouge.

Dans le mémoire dont j'ai rendu compte plus haut, les frères *Rodgers* disent qu'on peut préparer le cyanide de fer et de potassium en ajoutant une dissolution de cyanure de barium à un mélange, en proportions convenables, de sulfate d'oxide de fer et de sulfate de potasse. D'après cela, on doit obtenir le cyanide de fer seul, en employant simplement le sulfate d'oxide de fer.

Lorsqu'on ajoute une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool, à une dissolution du double sel, on obtient la combinaison rouge de cyanide de fer et d'acide hydrocyanique ferreux, quoique pas parfaitement pure. Il se précipite du tartre, et le cyanure double reste dissous. Le mieux est d'employer le sel double de fer et de potassium en un léger excès, qu'on peut précipiter par l'alcool. (Peut-être vaudrait-il encore mieux de décomposer le sel bien pulvérisé par une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool.) Il faut conserver la dissolution dans des bouteilles recouvertes, afin de les préserver de la lumière, sous l'influence de laquelle elle est décomposée et dépose du bleu de Prusse.

---

(1) Pharm. Centralbl. 1834. n° 59. p. 938.

Sulfate d'oxidule de fer et chlorure de fer.

De Bonsdorff (1) a examiné avec attention la préparation du sulfate d'oxidule de fer et du chlorure de fer, et a déterminé les circonstances dans lesquelles on peut éviter un mélange de sel d'oxide. On peut les résumer dans les points suivants : 1°. En dissolvant du fer dans l'acide muriatique ou l'acide sulfurique, on obtient un sel d'oxidule pur, si on rend la dissolution acide avant de faire cristalliser; 2°. Le sel cristallisé ne s'altère pas dans un air passablement sec ou humide; mais il commence environ à + 40° à s'effleurir et s'oxide alors; 3°. La couleur du sel pur est plutôt bleue que verte. Une couleur brune dénote la présence du sel d'oxide. Le sulfate d'oxidule de fer est parfaitement neutre; lorsqu'il réagit sur le papier de tournesol, il contient de l'oxide; 4°. Le chlorure est également bleu; on ne peut le conserver qu'à l'air sec; dans un air où le sulfate se conserve sans la moindre altération, celui-ci s'affleurit et s'oxide. Il contient 36 $\frac{1}{2}$ pour cent ou 4 atomes d'eau.

Phosphate d'oxidule de fer et d'ammoniaque.

Otto (1) a décrit quelques sels doubles formés par les acides phosphorique et arsenique avec les oxides métalliques. On obtient le phosphate d'oxidule de fer et d'ammoniaque, en ajoutant à une dissolution d'un sel d'oxidule de fer bien pur d'oxide, une dissolution bouillie, et exempte d'air, de phosphate de soude. On opère le mélange pendant que cette dernière est encore chaude, dans une bouteille qu'on remplit presqu'en entier, et dans laquelle on verse aussitôt un peu d'ammoniaque caustique, de manière à ce que le liquide agité en répande une légère odeur; ensuite on bouche avec soin. Le

(1) Poggend. Ann. XXXI. 81.
(2) Journ. f. prakt. Ch. II. 410.

sel de soude doit, bien entendu, être en excès; l'addition d'un sulfite maintient le fer à l'état d'oxidule. Au bout de quelque temps le précipité, qui s'était formé, se transforme en paillettes cristallines, qui tombent facilement au fond; on les recueille sur un filtre, les lave à plusieurs reprises avec de l'eau, qui a été bien bouillie auparavant, et on sèche le sel dans le vide. Il est incolore et brillant, mais tire ordinairement un peu sur le vert. Il est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool; il se dissout dans les acides. Sa composition s'exprime par la formule suivante: $2FeOPh^2O^5 + N^2H^6 + 3H^2O$. *Otto* ne peut parvenir à préparer l'arseniate correspondant.

Phosphate d'oxidule de manganèse et d'ammoniaque.

Il précipita un sel double basique, sous forme d'une poudre cristalline, rouge pâle, en ajoutant du phosphate de soude mêlé d'ammoniaque à du chlorure de manganèse. Ce sel a les mêmes propriétés que le précédent et consiste en $2.MnOPh^2O^5 + N^2H^6 + 12H^2O$; si l'on emploie, pour préparer ce sel, un phosphate de soude, fraîchement calciné, et qu'on chauffe ensemble le liquide et le précipité, celui-ci se transforme peu à peu en une poudre blanche cristalline qui possède d'autres propriétés.

Elle est d'une couleur blanche, tirant légèrement sur le rouge. Elle ressemble, dans quelques-uns de ses caractères, au phosphate d'oxidule de manganèse et d'ammoniaque; mais lorsqu'on échauffe celui-ci au rouge, on obtient une masse neutre, tandis que la nouvelle poudre laisse un résidu acide. La composition de ce sel, déterminée par l'analyse, est la suivante :

Oxidule de manganèse	21,920
Soude...............	9,585
Ammoniaque........	5,278
Acide phosphorique..	43,863
Eau...............	19,354

ou bien en atomes : $NaO + N^2H^6 + 2MnO + 2Ph^2O^5 + 7H^2O$, c'est-à-dire, il consiste en deux sels doubles, dans lesquels l'acide phosphorique existe dans la modification qu'on a appelée acide pyrophosphorique; ainsi $= NaOMnOPh^2O^5 + N^2OH^8MnOPh^2O^5 + 3.H^2O$.

Poudre d'algaroth.

Johnston (1) a analysé la poudre d'algaroth. Il dissolvit du sulfure d'antimoine dans l'acide hydrochlorique, ajouta à la dissolution 30 fois son volume d'eau, et laissa reposer pendant quelques jours, jusqu'à ce que le précipité fût devenu cristallin. *Jonhston* regarde comme un fait positif, que ce corps forme, dans cet état, une combinaison bien déterminée. Il trouva par l'analyse qu'elle contenait 76,6 d'antimoine, 11,32 de chlore et 12,08 d'oxigène, et d'après cela il en calcule la composition $= 2.Sb^2Cl^6 + 9Sb^2O^3$. On sait que *Phillips* a déjà analysé le même produit et l'a trouvé composé de $Sb^2Cl^6 + 2.Sb^2O^3 + 3H^2O$ (Annuaire de 1832 ; d'un autre côté *Duflos* (Annuaire de 1835) a obtenu $Sb^2Cl^6 + 5Sb^2O^3$, résultat qui s'approche de celui de *Johnston*.

Chlorure de chrôme.

Gregory (2) a donné une méthode simple pour préparer le chloride de chrôme dans sa modification violette. Il mêle du chlorure de soufre avec la combinaison liquide connue du perchloride avec l'acide chrômique. La formation du chloride rose est accompagnée d'un vif dégagement de gaz. Une partie de l'acide chrômique est réduite par le soufre en métal, qui se combine avec le chlore. *Gregory* a fait une analyse du chloride rose et l'a trouvé $= CrCl^3$. Il n'a pas indiqué la nature du gaz dégagé.

---

(1) Ed. New. Phil. Journ. XVIII. 41.
(2) Journ. de Pharm. XX. 413.

Cyanide de chrôme.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'alun de chrôme une dissolution de cyanure de potassium, il se forme, d'après les frères *Rogders,* un précipité, qui est d'abord mucilagineux et gris blanc, mais qui se change bientôt en une poudre verdâtre; c'est du cyanide de chrôme. Il est insoluble dans l'eau; sa dissolution dans l'acide nitrique donne, avec le nitrate d'argent, du cyanure d'argent. Le cyanure de potassium ne dissout pas l'acide de chrôme hydraté; si l'on ajoute de l'acide prussique, l'oxide devient rouge brun, et une petite quantité s'en dissout dans le cyanure de potassium, mais sans pourtant que ce dernier sel perde sa réaction alcaline.

Analyse chimique.

Méthode pour déterminer la présence dans l'air de très-faibles quantités de substances combustibles.

Boussingault (1) a fait une expérience afin de déterminer s'il y a des corps combustibles gazeux mêlés à l'air. On sait que l'air paraît avoir une influence très-grande sur l'état habituel de santé, influence qu'on ne peut expliquer par des changemens dans ses parties constituantes. Il faut donc en rechercher la cause dans des substances étrangères répandues dans l'air sous forme gazeuse. Au reste, on ne peut douter que beaucoup de gaz semblables ne puissent être contenus dans l'air. Souvent l'odorat nous les indique; ainsi les marins remarquent déjà en mer, à quelques milles de Ceylan, par une brise venant de terre, le parfum de la végétation de cette île. L'odeur n'est, dans cette occasion, qu'un réactif indiquant la présence dans l'air de substances gazeuses qui lui sont mêlées. *Boussingault* avait pour but, dans ses expériences,

(1) L'Instit. 1834. n° 67.

de soumettre ces matières à la combustion et de recueillir l'eau provenant de l'hydrogène qu'elles contiennent. Voici en résumé la marche qu'il a employée. Pour enlever à l'air toute son humidité, il le fit passer à travers un tube rempli d'amiante, humectée d'acide sulfurique; il le conduisit ensuite dans un tube de verre rempli de tournure de cuivre calciné, qu'il maintint à la chaleur rouge, et de là dans un second tube, contenant de l'amiante humectée d'acide sulfurique. Ce tube, qui a été pesé avant l'opération, indique, par son augmentation de poids, la quantité d'eau formée pendant l'expérience, par la combustion des matières contenues dans l'air. Il a trouvé, par 12 expériences faites de cette manière à Paris, pendant les mois d'avril et de mai 1834, que l'air à Paris donne une quantité d'eau correspondant à 5 à 13 cent millièmes de son volume d'hydrogène. Des recherches sur ce sujet sont fort importantes. Naturellement celles que je viens de décrire participent de l'imperfection des commencemens. D'autres expériences nous ouvriront la voie à des procédés plus parfaits. Ainsi, il est difficile d'admettre que l'acide sulfurique n'ait pas la propriété d'absorber d'autres substances que l'eau; nous savons, par exemple, qu'il dissout l'hydrogène carboné. Ainsi, probablement cet acide n'est pas à employer toutes les fois qu'il s'agit d'enlever à l'air son humidité. Du chlorure de calcium fondu, broyé et séparé par le tamisage des parties les plus fines, doit s'emparer parfaitement de toute la vapeur de l'eau, sans avoir la propriété d'absorber d'autres substances, puisqu'il forme avec cette eau une combinaison solide. En outre, il ne doit pas être difficile de recueillir, de même que dans une analyse organique, tout l'acide carbonique, et de comparer sa quantité à celle qu'on obtient d'un volume égal d'air, qu'on n'a pas soumis à l'opération, surtout si, par des arrangemens convenables, on peut faire marcher celle-ci aussi lentement qu'il est nécessaire.

Chevallier (1) prétend avoir trouvé, que l'air à Paris et dans

(1) L'Instit. 1834, n° 75.

ses environs, contient de l'ammoniaque et des substances d'origine organique. On les trouve dans l'eau, qui se condense à la surface des corps refroidis. On y trouve parfois aussi du sulfure d'ammonium.

Sur l'emploi des carbonates des terres alcalines dans l'analyse chimique.

Demarçay (1) a communiqué de bonnes observations sur l'efficacité de la méthode, que j'ai rapportée dans l'Annuaire de 1833, pour précipiter, au moyen des carbonates des terres alcalines, l'oxide de fer, par exemple, sans précipiter en même temps l'oxidule du même métal, méthode qui, dans certains cas, a été trouvée avantageuse, mais moins sûre dans d'autres occasions. *Demarçay* a trouvé que les carbonates des terres alcalines séparent complètement les oxides de fer, de chrôme, de bismuth, d'étain, de mercure (même l'oxidule) d'avec les oxidules de manganèse, de fer, d'étain, et de cérium, et les oxides de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et de plomb, toutefois, en n'employant pas la chaleur. Si, tout au contraire, on chauffe le mélange, même seulement jusqu'à + 60°, les oxides de cuivre, de zinc, de cobalt et de nickel, de même que les oxidules de manganèse et de fer, se précipitent peu à peu et à peu près dans l'ordre dans lequel je les ai désignés; dans le cas où ils se trouvent mêlés, aucun ne se sépare seul, mais ils se précipitent tous en quantités relatives différentes et à diverses périodes de l'opération. Après avoir constaté qu'on pouvait employer avec sûreté les carbonates des terres alcalines, sans l'aide de la chaleur, il restait à décider lequel des carbonates était préférable dans l'application. *Fuchs*, et d'après lui beaucoup de chimistes, ont employé le carbonate de chaux; mais la présence de cette terre dans les dissolutions ou dans les précipités, peut facilement compliquer l'opération; car il est souvent difficile de l'en séparer. Le carbonate de

---

(1) Annal. de Ch. et de Phys. L. V. 398.

baryte ne présente pas les mêmes inconvéniens; on précipite la baryte dans la dissolution par l'acide sulfurique, et on extrait les oxides métalliques du précipité par l'acide sulfurique; ou bien on dissout tout le précipité dans l'acide muriatique et précipite la baryte par l'acide sulfurique. Comme le carbonate de plomb est bien plus facile à séparer que le carbonate de baryte, il mérite la préférence dans tous les cas où on peut l'employer.

Son emploi est pourtant restreint aux cas où la dissolution ne contient que des acides qui forment, avec le plomb, des sels solubles. Dans les dissolutions dans l'acide hydrochlorique, le carbonate de plomb, par une action prolongée, précipite, outre l'oxide de fer, une quantité très faible d'autres oxides. C'est du moins ce que j'ai remarqué pour l'oxidule de cérium. L'acétate basique de plomb peut de même servir à cet effet, mais il précipite plus que le carbonate de plomb. Néanmoins, je suis persuadé, que si l'on connaissait une fois bien les cas où on peut l'employer, ce sel deviendrait un réactif très avantageux pour la précipitation.

D'après *Demarçay* le carbonate de baryte sépare le fer de sa combinaison avec l'alumine.

Il a en outre trouvé que le même carbonate peut servir à séparer l'oxide de bismuth d'avec les oxides de cuivre et de plomb, qui restent tous les deux dissous. La séparation de l'oxide de plomb, d'avec l'oxide de bismuth dans l'analyse quantitative est un problème qui n'a pu jusqu'à présent être résolu, car la méthode proposée par *A. Stromeyer* (Annuaire de 1834) ne répond pas à ce but, et d'après les expériences de *Frichs* (1), il reste de l'oxide de plomb non dissous mélangé à l'oxide de bismuth. Il sépare de la même façon l'oxide d'étain d'avec l'oxidule; l'oxide d'antimoine d'avec l'oxide de plomb et l'oxidule d'étain.

Si l'on a dans la même dissolution les deux oxides de chrôme

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 536.

et de fer, on fait passer à travers un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le sel d'oxide de fer soit réduit en sel d'oxidule, et on précipite alors l'oxide de chrôme par le carbonate de baryte.

On peut séparer, au moyen du même sel, les deux oxides de mercure d'avec d'autres oxides qui sont aussi précipités par l'hydrogène sulfuré. — Ces observations me semblent d'une grande valeur pour tous ceux qui s'occupent de chimie analytique.

Demarçay a essayé sans succès de trouver des procédés exacts pour séparer les oxides de zinc, de nickel et de cobalt.

De Kobell (1) a confirmé le fait qu'on ne doit pas employer la chaleur quand on précipite par les carbonates des terres alcalines; car le sel d'oxidule de fer est aussi décomposé par la chaleur, ce qui l'a conduit aux résultats inexacts qu'il a trouvés dans son analyse du fer magnétique rapportée dans l'Annuaire de 1833.

Emploi de l'acide formique pour séparer les deux oxides de fer.

Dobereiner (1) indique le procédé suivant pour séparer l'oxide d'avec l'oxidule de fer, et en général pour précipiter l'oxide de fer, qui mérite d'être examiné. On ajoute à la dissolution neutre du formiate de soude et chauffe jusqu'à l'ébullition; il se précipite du formiate basique d'oxide de fer. Ce sel, séché et soumis à la distillation sèche, donne de l'acide formique très concentré.

Séparation de la magnésie des alcalis.

On sait que dans l'analyse des minéraux, on éprouve sou-

---

(1) Journ. f. prakt. Ch. I. 81.
(2) Ibid. I. 371.

vent de la difficulté à séparer bien complètement la magnésie des alcalis généralement; on forme des chlorures, qu'on évapore à siccité et calcine ensuite; mais le chlorure de magnésium est d'autant moins décomposé, qu'il y a plus d'alcali avec lequel il peut former un sel double. *H. Rose* (1) prescrit de chauffer le mélange jusqu'au rouge naissant, et de jeter alors à plusieurs reprises, dans le creuset, de petits morceaux de carbonate d'ammoniaque, qui forme du sel ammoniaque; on pose le couvercle, afin de retenir le gaz aussi long-temps que possible, et empêcher la sublimation du chlorure alcalin, qui s'opère facilement à une haute température dans des vases ouverts. Le chlorure de potassium est plus volatil que le chlorure de sodium, et le chlorure de lithium est, à cet égard, entre les deux.

Je me suis servi également avec succès de cette méthode. Je l'emploie ainsi : j'imbibe un filtre, roulé d'un poids connu, d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque, le place avec précaution sur la masse chauffée au rouge et pose aussitôt le couvercle sur le creuset. Par ce moyen je fournis de l'eau aussi bien que de l'ammoniaque au chlorure de magnésium, et le dégagement de ces deux corps est assez lent pour que la décomposition puisse être complète. Quand la quantité d'alcali est relativement petite, l'eau seule suffit déjà; mais si elle est plus forte, je trouve avantageux de verser de l'eau sur la masse refroidie et de la sécher de nouveau, parce que le sel de potasse, qui avait enveloppé une partie du chlorure de magnésium, se sépare en petits cristaux cubiques. En calcinant de nouveau, la décomposition devient totale. Le charbon du filtre repose sur la masse dans la même forme que le papier; on peut ou le faire brûler et soustraire du résultat le poids de sa cendre, ou bien, comme je fais ordinairement, l'enlever et détruire ensuite par le feu la petite trace qui s'en est attachée à la masse.

(1) Poggend. Annal. XXXI. 129.

Liebig (1) propose une autre méthode : on combine les bases à l'acide sulfurique, rend la dissolution neutre et précipite par le sulfure de barium. Comme la première combinaison du magnésium avec le soufre MgS, est insoluble, elle tombe avec le sulfate de baryte, dont on peut la séparer ensuite par un acide. On a ensuite dans la dissolution le sulfure alcalin et l'excès de sulfure de barium.

Séparation de la magnésie des oxides de nickel et de cobalt.

Dans les analyses où la magnésie se trouve accompagnée de cobalt et de nickel, il est très difficile de séparer quantitativement ces corps l'un de l'autre. Nous ne possédons peut-être à cet effet aucun procédé sûr. Dans une analyse de pierres météoriques, j'observai, dans les expériences ordinaires, pour séparer le cobalt et le nickel, des caractères qui indiquaient la présence d'une matière étrangère; c'était de la magnésie. En général, on n'a pas fait assez attention à la circonstance, que le sulfure de magnésium n'est pas soluble dans l'eau, sans un excès de soufre ou sans hydrogène sulfuré, et que ce sulfure se sépare très facilement de l'hydrogène sulfuré, et se précipite alors sous la forme d'une masse blanche mucilagineuse. Ainsi quand on précipite le nickel et le cobalt par le sulfure d'ammonium, on précipite aussi beaucoup et souvent la totalité du sulfure de magnésium. Comme la magnésie ressemble aux oxides de nickel et cobalt, par la manière dont elle se comporte avec les réactifs, et qu'elle ne se trahit pas par sa couleur, il est facile de passer outre sans l'apercevoir. Mais si l'on mêle une dissolution de ces deux métaux à une dissolution de magnésie, qu'on évapore à siccité, afin d'éloigner l'excès d'acide, et qu'on ajoute de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité vert et une dissolution bleue. Le précipité a tout-à-fait l'apparence d'oxide de nickel,

(1) Annal. des Pharm. XI. 255.

mais c'est une combinaison d'oxide de cobalt et de magnésie, qui ne devient pas brune à l'air, comme l'oxide vert de cobalt seul le fait. Mais si la dissolution contient un acide libre ou un d'ammoniaque, cette combinaison ne se précipite pas, car elle est soluble dans une dissolution de chlorure d'ammonium. Quand on veut précipiter l'oxide de nickel par la potasse caustique, on obtient la combinaison de magnésie et d'oxide de cobalt, qui a la même couleur; et si la quantité de magnésie est suffisante, tout le cobalt est précipité. On voit ainsi que la méthode de *Phillips* est impraticable quand il y a de la magnésie. La meilleure manière de séparer la magnésie de ces oxides consiste à dissoudre les oxides dans l'acide nitrique, à évaporer à siccité, et à chauffer la masse jusqu'à une température qui ne s'élève pas tout-à-fait au rouge naissant. On obtient ainsi les métaux changés en hyperoxides, et on peut séparer alors la magnésie par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique très étendu. Je préfère le premier, parce qu'il suffit de faire évaporer la dissolution à siccité, et de chauffer au rouge, pour obtenir de la magnésie, reconnaissable par sa couleur blanche et sa réaction alcaline. Néanmoins cette méthode ne donne pas une séparation absolue, et il est difficile de séparer toute la magnésie des oxides sans en dissoudre aussi une partie.

Séparation de l'oxide de nickel et de l'oxide de cobalt.

Nous avons donc deux procédés pour séparer l'oxide de cobalt d'avec celui de nickel, celui que je viens de citer et celui de *Laugier*, au moyen de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. *Persoz* en a proposé un troisième, analogue au dernier, mais qui semble beaucoup plus économique. On dissout de l'acide phosphorique chauffé au rouge (l'acide métaphosphorique de *Graham*), dans l'eau, et l'ajoute à la dissolution des deux oxides dans l'acide nitrique ou l'acide muriatique, environ en quantité suffisante pour pouvoir former des métaphosphates avec les deux oxides; ensuite on y ajoute de l'am-

moniaque en excès. Par l'évaporation libre de l'ammoniaque, il se précipite un sel double d'oxide de nickel, d'abord d'une couleur grise verdâtre, mais plus tard d'un beau vert, et le sel de cobalt demeure dans la dissolution, qu'il colore en beau rouge. On peut séparer de la même manière l'oxide de bismuth de l'oxide de cadmium; car le sel de bismuth est insoluble; le sel de cadmium, au contraire, très soluble dans l'ammoniaque.

Séparation de l'oxide d'urane des autres oxides aussi solubles dans l'ammoniaque.

Persoz (1) nous apprend en outre que l'oxide d'urane, mêlé avec un des 3 oxides solubles dans l'ammoniaque, savoir, ceux de zinc, de cobalt et de nickel, en est facile à séparer. On dissout les oxides dans l'acide nitrique, et y verse goutte à goutte de l'acétate basique de plomb; l'oxide d'urane est précipité par l'excès de base. Il est évident que le carbonate de plomb produit le même effet.

Séparation du mercure d'avec le cuivre.

De Bonsdorff (2) a employé les méthodes suivantes pour séparer l'oxide de mercure d'avec celui de cuivre : on précipite la dissolution de ces oxides dans l'acide muriatique par la potasse caustique, ajoute de l'acide formique et expose le mélange à une température d'environ + 70°, mais qui toutefois ne doit pas excéder + 80°. Au bout de quelques heures l'oxide de cuivre s'est dissous et le mercure s'est séparé sous forme de chlorure. Par l'ébullition on obtient du mercure métallique, dont une petite quantité peut se volatiliser avec la vapeur d'eau.

---

(1) Annal. de Ch. et de Phys. LVI. 333.
(2) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1834, p. 89.

Séparation de l'oxide de cuivre d'avec l'oxide de zinc.

H. Rose (1) a montré qu'on ne peut séparer l'oxide de zinc d'avec l'oxide de cuivre, en extrayant le premier par la potasse caustique, et que le seul procédé sûr consiste à précipiter le cuivre dans une dissolution acide, par l'hydrogène sulfuré.

Manière de découvrir le nitrate de soude dans le salpêtre.

Meyer (2) donne la méthode suivante pour découvrir dans le salpêtre la présence du nitrate de soude, et qui peut être très-utile depuis qu'on peut craindre la falsification du salpêtre destiné à la fabrication de la poudre par le sel de soude, qui est beaucoup meilleur marché.

On peut déjà découvrir un mélange de nitrate de soude en faisant fondre au chalumeau le salpêtre à l'extrémité recourbée d'un fil de platine. Un sel de potasse pur ou bien qui ne contient pas plus de 1/2 pour cent de nitrate de soude donne, de l'autre côté, un cône de lumière violette; mais si le sel de soude forme seulement 1 pour cent de la masse en fusion, la lumière est colorée en jaune pur, comme s'il n'y avait que de la soude. Pour déterminer la quantité de nitrate de soude, on change le sel en sulfate pour chasser l'acide nitrique, on fait ensuite chauffer le sel jusqu'au rouge, afin de l'obtenir neutre, le dissout dans l'eau et précipite par le sulfure de barium; plus le salpêtre contenait de soude, plus le précipité de sulfate de baryte est abondant. Si le poids de ce dernier excède 115 pour cent du poids du sel, tout l'excédant résulte d'un mélange de soude. En divisant l'excès sur 115 par 0,21, on obtient le quantum pour cent de nitrate de soude.

Séparation quantitative de l'iode d'avec le chlore.

H. Rose (3) propose la méthode suivante pour séparer

(1) Journ. f. prakt. Ch. III. 198.
(2) Ibid. III. 333.
(3) Poggend. Annal. XXXI. 583.

quantativement l'iode d'avec le chlore : on les précipite tous les deux par un sel d'argent, on fait fondre le précipité et on le pèse. On en prend une partie, la fait fondre dans un courant de chlore afin de chasser l'iode. Elle pèse moins maintenant qu'auparavant ; la différence de poids est à la quantité d'iode comme la différence de poids entre un atome de chlore et un atome d'iode est au poids d'un atome d'iode. *Rose* prescrit ensuite de recueillir le chlorure d'iode formé dans une dissolution de soude; il se forme de l'iodate de soude facile à séparer, par l'alcool, du chlorite de soude et du chlorure de sodium.

On peut, il me semble, faire l'opération d'une manière inverse avec autant d'exactitude. On réduit le sel d'argent contenant l'iode et le chlore dans la capsule, en le couvrant d'eau distillée et posant dessus un petit morceau de fer pur ou de zinc distillé. Au bout de 24 heures la réduction est complète. On aiguise le liquide au moyen de quelques gouttes d'acide muriatique. L'argent se sépare entièrement de la capsule. On l'écrase, le fait digérer dans l'eau bouillante, d'abord avec de l'eau acidulée, et ensuite dans de l'eau pure, le calcine et le pèse. On calcule, d'après cela, la quantité de chlore requise pour le saturer, prend la différence entre cette quantité et ce que l'argent a perdu en poids, et calcule de la même manière. Après avoir fait évaporer à siccité la dissolution qui contient l'iode, on peut en retirer celui-ci, en faisant chauffer le résidu avec du peroxide de manganèse. J'ai décrit ce procédé, non comme une amélioration, mais comme une modification à celui de *H. Rose.*

Moyen de découvrir l'arsenic dans des recherches judiciaires.

Taufflieb (1) a donné des prescriptions, pour retirer l'arsenic des liqueurs animales, qui me paraissent mériter toute

(1) Journ. de Pharm. XX, 392.

l'attention des chimistes. Il traite, par une dissolution d'oxide de zinc dans la potasse caustique, la liqueur dans laquelle il soupçonne la présence de l'acide arsenieux dissout ou mêlé; le liquide est coagulé par cette dissolution; l'oxide de zinc sépare les substances organiques, et l'acide arsénieux reste dissous dans la potasse. D'après ce chimiste, on obtient le même résultat en ajoutant à la liqueur, d'abord du sulfate de zinc et ensuite de la potasse caustique en excès. On filtre la liqueur alcaline, la rend fortement acide par l'addition d'acide muriatique, et fait passer à travers un courant d'hydrogène sulfuré. Si l'arsenic est en petite quantité, il est nécessaire, pour qu'il puisse se rassembler et se séparer, d'échauffer la liqueur. Après avoir recueilli et séché le sulfure, on le met dans un tube à réduction ordinaire, et l'y fait fondre. On enfonce ensuite dans le tube un peu de feuille d'argent, que l'on chauffe au rouge. Les vapeurs de sulfure d'arsenic sont décomposées par l'argent; il se forme du sulfure d'argent, et l'arsenic métallique se dépose plus haut dans le tube. Il est pourtant nécessaire d'employer, dans cette expérience, un excès d'argent, car le sulfo arseniate d'argent supporte une chaleur rouge sans être décomposé; mais une xcès d'argent réduit le sulfure d'arsenic.

Chalumeau, épreuve de l'argent.

Plattner (1) a écrit un mémoire très détaillé sur l'emploi du chalumeau à l'essai des minerais et surtout à la détermination de la quantité de métal qu'ils contiennent; ce sont les essais d'argent en particulier qui peuvent être faits avec quelqu'exactitude par son procédé. Les premiers essais ont été faits par *Harkort,* mais paraissent avoir été beaucoup multipliés et améliorés par *Plattner.* Je ne puis ici entrer dans aucun détail sur son travail, et doit renvoyer au mémoire original.

---

(1) Journ. f. prakt. Ch. III. 417. Le titre de l'ouvrage est : Die Probirkunst mit dem lothrohre, etc., etc., von C. F. Plattner.

Instrument de chimie, filtres incombustibles.

Joss (1) recommande, comme très avantageux, un papier fait d'amiante ou d'asbet tissée, pour filtrer les substances qui détruisent le papier, comme les acides chromique, manganique, chlorique. On peut employer continuellement le même filtre. Il suffit d'enlever par les acides, et en chauffant au rouge, les substances qui y sont restées attachées. Pour de plus grandes quantités, il met dans la pointe d'un entonnoir quelques morceaux de verre et étend dessus de l'amiante à travers laquelle filtrent les liquides.

Albrecht (2) a donné une méthode pour percer le verre, qui peut être très utile aux chimistes. On verse, à la place où l'on veut percer un trou, une goutte d'huile de térébenthine et y met un petit morceau de camphre. On perce maintenant au moyen d'un foret trempé dur, attaché à un villebrequin ou bien d'une lime triangulaire aiguisée en pointe. Je me suis persuadé moi-même, avec quelle facilité et quelle vitesse on peut ainsi percer le verre. Au moyen d'un appareil convenable, on peut faire de même des pas de vis. L'huile de térébenthine solidifiée fait le même effet que l'huile de térébenthine et le camphre; mais l'huile pure n'a pas la même force. Aucnn des autres liquides qu'*Albrecht* a essayés, ne possédait cette propriété. Il serait difficile d'expliquer maintenant cette action du camphre et de l'huile de térébenthine; mais il est évident qu'elle peut devenir d'une grande utilité pour toute espèce de polissage de verre.

Formules chimiques.

Dans toutes les assemblées scientifiques qu'on a commencé à tenir en Angleterre, on a parlé de l'invention d'un nouveau système de désignations chimiques et de formules, différent de celui que j'emploie.

---

(1) Journ. f. prakt. Ch. I. 126.
(2) Kastner's Archiv l. Ch. u. Meteor. VIII. 382.

Jusqu'à présent, il est vrai, on n'en a proposé aucun; mais il est à croire que le résultat des efforts réunis d'hommes si distingués, surpassera de beaucoup l'essai que j'ai tenté. Néanmoins, il faut bien faire attention qu'aucune association ne conduira à un résultat avant qu'on ne se soit accordé sur le but d'un pareil système de désignations.

Au moyen des formules que j'emploie, je donne, de la manière la plus courte et la plus claire, un exposé théorique de la constitution d'un corps composé; ainsi toutes les formules suivantes s'appliquent à l'éther : $C^4H^{10}O$, $C^4H^{10}+O$, $2C^2H^5+O$, $2C^2H^4+H^2O$; chacune d'elles exprime une hypothèse différente, qui est saisie par ceux qui connaissent le système, et on comprend en un instant ce qu'il eût été peut-être difficile d'expliquer d'une manière aussi claire par des mots en plusieurs lignes. La réponse que *Whewell* (1) a faite à mes observations sur ses formules, me fait conclure que ce n'est pas là tout ce qu'on se propose dans une formule. « *Berzelius*, dit-il, regarde ses formules comme l'expression » brève et claire de son opinion sur la composition de tel et » tel corps. Je crois que les formules chimiques doivent viser » plus loin; elles doivent exprimer l'analyse, sans adopter » l'opinion de personne sur la manière dont les élémens sont » combinés; elles doivent montrer comment des analyses et » des hypothèses différentes sont ensemble dans une certaine » relation. C'est ce qui ne peut se faire que par l'emploi de » formules algébriques, construites d'après les règles de l'al- » gèbre. Dans le but que s'est proposé *Berzelius*, le signe » plus est une altération inutile et superflue de l'analogie. » *Whewell* ajoute qu'il n'y a pas besoin de beaucoup d'habileté pour faire des formules simples.

A propos de la comparaison que j'ai faite de sa formule pour le grenat, et de la formule minéralogique que j'adopte, il dit : « Celui qui se contenterait d'exprimer encore moins

---

(1) L. and. Ed. Phil. mag. IV. 9.

» que *Berzelius*, pourrait trouver une formule encore plus » simple et désigner le grenat par la lettre *g*. » Je dois observer que j'attends avec intérêt tout ce qu'un jugement approfondi pourra opérer de résultats à l'avantage de la science et que je l'emploierai toujours avec plaisir.

Néanmoins, tant qu'on n'aura pas formé un nouveau système, et tant que celui que j'ai proposé reste généralement adopté, qu'il me soit permis de dire quelques mots contre des altérations inutiles qui en ont été faites. Il est clair que la commodité de ces signes consiste surtout en ce qu'ils sont employés partout le monde, qu'on ne peut confondre entre elles les lettres initiales adoptées pour représenter les corps simples, suivant que le nom d'un corps commencera par une lettre différente dans une autre langue, que la manière de combiner ces signes et la position des chiffres ne varie pas, etc. etc.; ces avantages n'ont pourtant pas été reconnus par tout le monde. On a fait des altérations qui ne sont autre chose que des changemens, sans aucun avantage. Ainsi, par exemple, *Liebig* et *Poggendorff* (1) ont déclaré que, pour éviter qu'on confonde ces formules avec des formules algébriques et les erreurs qui pourraient en résulter, ils écriraient à l'avenir CO_2 au lieu de CO^2, et qu'ils laisseraient de côté les lettres barrées exprimant des atomes doubles, pour écrire désormais $C4H8$ au lieu de C^2H^4 barrés (2). Ces formules sont adoptées depuis bientôt 22 ans, telles que je les avais proposées, et sans qu'un chimiste (car ce ne n'est que les chimistes que cela regarde) ait pris, par exemple, CO^2 pour du carbone combiné au quarré de l'oxigène, erreur que son absurdité rend impossible. L'on peut donc bien demander avec raison pourquoi on change une manière d'exprimer, qui se rencontre dans l'algèbre, pour une autre qui s'y trouve aussi, quoique plus

---

(1) Annal. des Pharm. IX. 3.

(2) Il faut supposer les lettres C et H coupées horizontalement par le signe —. Les points et les virgules qui représentent dans le texte allemand l'oxigène et le soufre, sont remplacés par les lettres O et S.

rarement. *Liebig* et *Poggendorff* ont aussi cessé d'employer les points pour exprimer l'oxigène, et les virgules pour le soufre, sans pourtant donner des raisons pour cela. Comment désignera-t-on alors l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'oxide de fer, le sulfure d'antimoine, s'il n'y a pas quelque chose qui indique que le radical est combiné en atomes doubles. On ne réussira jamais à renverser une partie d'un arrangement systématique admis, sans porter plus ou moins le désordre dans le tout.

Mitscherlich a cherché, dans son traité de chimie, à éviter l'emploi de ces nombres, semblables à des exposans algébriques, en plaçant à la gauche de la lettre un nombre en chiffres de même hauteur, comme un coefficient. Cette manière est la plus naturelle et celle qui se présente la première à l'esprit. C'était aussi la première que j'essayais; mais lorsque j'avais besoin d'une formule pour un double sel, par exemple pour l'alun, j'obtenais toute une traînée de lettres et de chiffres mêlés ensemble, qui nécessitaient un long examen, pour en déchiffrer le sens (1). Il me parut évident qu'un pareil système ne serait d'aucun avantage pour la science, et ce ne fut qu'après beaucoup d'expériences que je parvins à quelque chose qui me parut admissible. Je reconnus que les nombres et les lettres sont bien plus faciles à distinguer pour l'œil, lorsque, pour exprimer la formule des corps composés de plusieurs élémens, on écrit le nombre en haut et à droite de la lettre, sans compter la commodité qu'on a à exprimer, par un nombre mis à gauche, en grands chiffres, le nombre d'atomes du corps composé. Jusqu'à présent je n'ai pu trouver aucun fondement à ce déplaisir mathématique qu'on éprouve pour ces formules chimiques, parce qu'elles ne sont pas construites d'après les mêmes règles que les formules algébriques, avec lesquelles, du reste, elles n'ont de commun qu'en ce qu'elles contiennent aussi des lettres et des nombres.

---

(1) Ainsi par exemple, *Mitscherlich* donne la formule suivante

CHIMIE VÉGÉTALE.

Quelques observations sur une force, jusqu'ici inconnue, et sur l'action qu'elle exerce dans la formation des combinaisons chimiques dans la nature vivante.

Lorsqu'il se forme de nouveaux composés dans la nature inorganique, comme résultat d'une réaction entre divers corps, c'est en conséquence d'une tendance mutuelle de ces corps à satisfaire, d'une manière plus complète, à leur affinité. D'une part se combinent les substances dont l'affinité est la plus puissante; de l'autre, celles qui, étant expulsées, ont les affinités les plus faibles. Avant l'année 1800, on ne se doutait guère qu'il pût exister dans ces phénomènes aucune autre cause déterminante que le degré d'affinité, la chaleur, et dans quelques cas la lumière; alors fut découverte l'influence de l'électricité, et bientôt on se vit amené à confondre la relation électrique avec la relation chimique des corps, à ne considérer l'affinité que comme la manifestation d'un fort contraste électrique, exalté par la lumière et par la chaleur. Ce système ne présentait encore nul autre moyen d'expliquer l'origine d'un nouveau composé, qu'en supposant que, par le rapprochement des corps mis en présence, leurs rapports électriques parvenaient à se neutraliser d'une manière plus complète.

En partant de ces idées, déduites des effets qui ont lieu dans la nature inorganique, et en étudiant les réactions chimiques que présentent les corps organisés, nous reconnûmes que, dans les organes de ces derniers, les substances les plus diverses étaient élaborées, tandis que la matière brute, dont

---

pour le chlorure de Benzoyle : $14C_{10}H_2O_2Ch$. Il est clair qu'avec le but que je me suis proposé de donner une expression facile à saisir de la composition d'un corps, une pareille formule est tout-à-fait inadmissible, quoiqu'elle reste une représentation simple du nombre des atomes simples.

elles provenaient, ne consistait en général qu'en un seul et même liquide, circulant avec plus ou moins de vitesse dans les vaisseaux. Les vaisseaux du corps animal, par exemple, pompent du sang à leur origine sans interruption, et secrètent néanmoins à leurs extrémités, le lait, la bile, l'urine, etc. etc., sans admettre aucun autre liquide capable d'opérer, par double affinité, une décomposition quelconque. Evidemment il se passait ici un fait, dont l'étude de la nature organique ne pouvait encore rendre raison.

A cette époque *Kirchhof* reconnut que l'amidon, dissout dans un acide étendu, se transformait à une certaine température, d'abord en gomme, puis en sucre de raisin. On rechercha, conformément aux principes reçus à l'égard des effets de ce genre, ce que l'acide avait enlevé à l'amidon pour le réduire en sucre; mais nul gaz ne s'était dégagé, l'acide reparaissant au moyen des alcalis dans sa quantité primitive, ne s'était pas combiné, et le liquide ne contenait que du sucre, en quantité plutôt supérieure à l'amidon employé. La cause de cette transformation était tout aussi problématique que celle des sécrétions dans le corps organisé. *Thénard* découvrit alors le peroxide d'hydrogène, un liquide dont les élémens ne sont que très faiblement retenus. Les acides n'y produisent aucun changement, les alcalis, par contre, y font naître une tendance à la décomposition, une espèce de fermentation qui reproduit de l'eau, par suite d'un dégagement d'oxigène. Mais ce qui est surtout intéressant, ce même effet a encore lieu par l'action de divers corps solides, insolubles dans l'eau, tant organiques qu'inorganiques, par exemple par la présence du peroxide de manganèse, par celle de l'argent, du platine, de même aussi par la fibrine provenant du sang. Le corps qui détermine la décomposition ne subit aucune altération; il n'agit pas comme élément d'un nouveau composé, mais en vertu d'une force particulière inhérente à sa masse, et qui, quoiqu'inconnue dans son essence, nous est démontrée par ses effets. Peu de temps avant la découverte de *Thénard*, *H. Davy* avait remarqué un autre phénomène, dont on ne

reconnut pas tout de suite l'analogie avec le précédent. Il avait prouvé que le platine, chauffé à un certain degré, et mis en contact avec un mélange de vapeur d'alcool ou d'éther et d'air atmosphérique, possédait la faculté de déterminer et d'entretenir la combinaison de ces corps, tandis que l'or et l'argent ne jouissaient point de cette propriété. Peu après, *Ed. Davy* découvrit une préparation de platine, d'une très grande division mécanique, ayant aux températures ordinaires, et après avoir été humectée d'alcool, la faculté de devenir incandescente par la combustion de l'alcool, tout en transformant celui-ci, par l'oxidation, en acide acétique. Alors suivit la découverte de *Döbereiner*, la plus importante de toutes. Ce chimiste démontra la propriété de l'éponge de platine, d'enflammer spontanément un courant d'hydrogène projeté dans l'air; phénomène que les recherches de *Thénard* et *Dulong* étendirent à plusieurs autres corps, tant simples que composés, avec cette restriction cependant, que, tandis que le platine, l'iridium et quelques autres métaux semblables, agissent à des températures inférieures à zéro, d'autres corps, comme l'or, plus encore l'argent, exigeaient des températures bien supérieures, le verre même, une chaleur au-dessus de 300°. Ainsi, cette propriété, considérée d'abord comme une manière d'agir exceptionnelle, apparut comme propriété générale, mais diversement graduée de tous les corps, et dont il devint possible de tirer parti dans l'application. Nous savions, par exemple : que dans l'acte de la fermentation, dans la conversion du sucre en alcool et acide carbonique, le rôle que joue la substance insoluble qu'on nomme ferment, et qu'on peut remplacer, quoiqu'avec moins de succès, par la fibrine animale, par l'albumine, les matières caséeuses, etc. etc., ne pouvait être expliqué par une réaction chimique entre les affinités du sucre et du ferment, et que nul effet dans la nature inorganique ne s'en rapprochait autant que l'action du platine, de l'argent ou de la fibrine, pour décomposer le peroxide d'hydrogène, en oxigène et eau. Il était assez naturel de supposer ici une manière d'agir ana-

logue. La transformation de l'amidon en sucre, au moyen de l'acide sulfurique, n'avait pas encore été coordonnée aux faits précédents; cependant la découverte de la diastase (annoncée dans l'Annuaire de 1833), substance agissant sur l'amidon d'une manière analogue, seulement avec plus d'énergie, porta l'attention sur cette analogie, qui nous fut définitivement prouvée par les recherches ingénieuses de *Mitscherlich* sur la formation de l'éther. Parmi les nombreuses théories sur la formation des éthers, l'une, comme on sait, fait dépendre la faculté de l'acide sulfurique de transformer l'alcool en éther, de son pouvoir absorbant pour l'eau, en admettant que l'alcool composé d'un atome d'éthérine (C^4H^8) et de deux atomes d'eau, était réduit en éther, en cédant la moitié de son eau à l'acide. Cette théorie, aussi simple qu'ingénieuse, était parfaitement d'accord avec nos connaissances sur la réaction entre les affinités des corps; cependant elle n'expliquait point pourquoi d'autres corps non acides, également avides d'eau, ne pouvait servir de la même manière; pourquoi la soude, la potasse, le chlorure de potassium, la chaux anhydre, etc. etc., si la transformation ne dépendait que d'une affinité pour l'eau, ne produisaient pas aussi de l'éther. Les recherches de *Mitscherlich* prouvèrent maintenant que l'acide sulfurique, convenablement étendu et pris à une température telle, que le refroidissement produit par l'addition de l'alcool compensait le réchauffement qui avait lieu dans le mélange, décomposait le premier en éther et en eau, qui tous deux, parce que la température surpassait le point d'ébullition pour l'eau, se séparaient par la distillation de la masse, et présentaient, lors d'une condensation complète, un mélange du même poids que celui de l'alcool employé. La manière d'opérer dans cette expérience, ainsi que le fait de la distillation de l'eau conjointement avec l'éther, était, il est vrai, connue avant *Mitscherlich*, mais c'est à lui qu'appartient le mérite d'en avoir prévu les conséquences. En effet, il démontra, qu'à cette température, l'acide sulfurique devait agir sur l'alcool en vertu de la même force qui détermine l'action des alcalis sur l'eau oxigénée,

et puisque l'eau se séparant en entier du mélange, n'avait point obéi à une affinité pour l'acide, il en conclu : que l'action de l'acide sulfurique et de la diastase sur l'amidon, d'où résultait du sucre, devait encore être de la même nature.

Il est donc prouvé que beaucoup de substances simples ou composées, solides et dissoutes, possèdent la faculté d'exercer sur des corps composés une influence essentiellement distincte de l'affinité chimique, influence qui consiste à produire un déplacement et un autre arrangement de leurs élémens, sans y participer directement ou nécessairement, à l'exception de quelques cas spéciaux. Certes, une telle force capable d'opérer des réactions chimiques dans la nature inorganique, aussi bien que les corps organisés, quoique trop peu connue encore pour être bien expliquée, doit jouer un rôle plus important dans la nature que jusqu'ici on aurait été tenté de le supposer. En la définissant comme une nouvelle force, je suis loin de vouloir nier qu'il existe une certaine relation entre elle et les rapports électrochimiques de la matière; je suis, au contraire, très disposé à y reconnaître une manifestation toute particulière de ces mêmes rapports. Néanmoins, aussi long-temps que nous ne pénétrerons pas la nature réelle de cette force, il sera plus simple, pour nos recherches futures, de la considérer comme indépendante, et de lui donner, pour la facilité de l'intelligence, un nom particulier. Je la nommerai, en conséquence, en suivant une étymologie bien connue en chimie, la *force catalytique* des corps, et la décomposition qu'elle détermine, la *catalyse*, de même qu'on a désigné par analyse la séparation des élémens d'un composé au moyen des affinités chimiques ordinaires. Cette force paraît consister en définitive, en une faculté des corps, à éveiller par leur simple présence, et sans y participer chimiquement, ce jeu de certaines affinités, qui, à cette température, restaient inactives, de manière à déterminer, en conséquence d'une nouvelle répartition des élémens du composé, un nouvel état de parfaite neutralisation chimique. Comme cette force agit, en général, d'une manière analogue à la

chaleur, on peut se demander si, étant diversement graduée, tantôt par un emploi différent d'un même corps catalysant, tantôt par l'introduction de divers corps catalysans, dans un même liquide, elle donnerait lieu, ainsi qu'on l'observe dans l'action de la chaleur et des températures différentes, à des produits catalytiques différents; si, d'un autre côté, le pouvoir catalytique d'un corps pouvait s'exercer sur un plus grand nombre de composés, ou bien, comme paraissent l'indiquer nos expériences, sur certains corps seulement, à l'exception de certains autres? Mais dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de décider ces questions, ainsi que beaucoup d'autres qu'on pourrait élever à ce sujet; leur solution doit dépendre du résultat des recherches futures. Il suffit, pour le moment, d'avoir démontré, par un nombre suffisant d'exemples, l'existence de cette force, qui, définie comme il a été dit, répand une lumière toute nouvelle sur les réactions chimiques dans les corps organisés. Nous ne citerons qu'un exemple : autour de l'œil de la pomme de terre se trouve accumulée de la diastase, qui, par contre, manque dans le tubercule et dans le germe développé; nous reconnaîtrons en ce point un centre d'action catalytique, où l'amidon insoluble du tubercule est transformé en gomme et en sucre, et cette partie de la pomme de terre deviendra l'organe sécrétoire pour les substances solubles, qui doivent former les sucs du germe naissant. Il est peu probable que l'action mentionnée, soit dans la vie végétale, la seule de ce genre; on peut au contraire présumer que dans les végétaux, aussi bien que dans le corps animal, mille effets catalytiques ont lieu entre les tissus et les liquides, d'où résulte justement le grand nombre de divers composés chimiques, dont la production aux dépens d'une même matière brute, que nous nommons sang, ou suc végétal, ne saurait être expliqué par aucune autre cause connue.

Mitscherlich (1) a émis l'opinion que nous devons ajouter

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 631.

deux nouvelles espèces d'atomes aux atomes organiques, que nous connaissons déjà. La première classe est formée par des corps qui paraissent être des atomes du premier ordre de composition, c'est-à-dire, des oxides d'un radical composé, mais qui sont par le fait de combinaisons de 2 ou de plusieurs corps composés, qui se trouvent au plus haut degré de combinaison intime, comme, par exemple, les parties constituantes de la gadolinite calcinée, qui, dans cet état, ne peuvent être séparées les unes des autres, comme telles, ni être remplacées par une autre substance suivant les lois de substitution. Le sucre de raisin nous présente un pareil exemple; ce sucre consiste en alcool, acide carbonique et eau, en lesquelles substances il peut être décomposé par la voie catalytique; enfin, l'acide sulfonaphthalique, dont on ne peut isoler ni l'acide sulfurique ni la naphthaline. La seconde classe, qui selon l'opinion de *Mitscherlich*, peut être très nombreuse, comprend de même des combinaisons de deux corps composés, mais dans lesquelles combinaisons un ou plusieurs atomes d'un élément de l'un des corps, se combinent avec un atome quelconque de l'autre corps, et sont ainsi séparés de l'atome nouvellement formé. Je décrirai plus bas plusieurs exemples de pareilles combinaisons découvertes par *Mitscherlich;* j'en citerai ici un seul : lorsque 1 atome de benzine se combine à l'acide sulfurique et forme du sulfobenzide, il se sépare de la benzine 2 atomes d'hydrogène et de l'acide sulfurique, 1 atome d'oxigène, qui forment ensemble de l'eau, et celle-ci, comme telle cesse de faire partie de la nouvelle combinaison (1). J'espère que cet aperçu suffira pour faire comprendre son idée.

---

(1) Cette manière de voir ne se rapporte qu'à un certain procédé de préparation, et non pas à une nature particulière du corps nouvellement formé que l'on parviendra peut-être un jour à préparer des corps qui représentent justement sa composition. Le même cas se présente dans la formation du chlorure de sodium, moyennant la soude et l'acide hydrochlorique, sans que le produit appartienne à une autre espèce de corps que celui qui se forme par la réunion immédiate du sodium et du chlore.

Je ne peux l'approfondir davantage; car si je l'ai bien saisie, je ne puis la partager. Je professe, au contraire, entièrement l'opinion par laquelle *Mitscherlich* commence son mémoire. Je vais la développer avec ses propres paroles. Il est sans contredit nécessaire de présenter différentes hypothèses quand on cherche à développer les lois d'après lesquelles les combinaisons organiques sont formées, et la suite nous prouvât-t-elle même que ces hypothèses fussent fausses, leur auteur n'en a pas moins rendu un service à la science s'il a ainsi conduit à la découverte de nouveaux faits.

L'activité avec laquelle la chimie végétale tend maintenant à se développer, devait nécessairement conduire à des vues différentes et absolument contradictoires sur la nature de la composition des atomes organiques et de leur arrangement.

Il est certain que nous ne pouvons déterminer la juxta-position relative des atomes; mais il est de même à peu près aussi positif que dans chaque corps l'arrangement moléculaire doit être particulier, sans quoi ce corps ne posséderait pas les propriétés qui le distinguent. Tant que les atomes simples se trouvent juxtaposés, les atomes composés ne contiennent vraisemblablement rien des corps composés, par la combinaison desquels ils ont été eux-mêmes formés, rien non plus de ceux dans lesquels ils peuvent être décomposés par les agens chimiques. C'est sur l'arrangement relatif des atomes que repose la possibilité d'isoler ces corps composés, ou même d'en former et séparer, dans certaines circonstances, par la substitution d'autres corps, de nouveaux corps. Tant que nous pouvons séparer des atomes plus composés, les différents corps plus simples par la combinaison desquels ils ont été formés, ou bien, tant que nous pouvons remplacer ces corps par une quantité équivalente d'autres, nous sommes, jusqu'à un certain point, en droit de les regarder comme les parties constituantes de corps plus composés. Mais, si d'un autre côté, il est possible que, par une certaine combinaison de corps composés, il s'en forme un nouveau, dont nous ne puissions ni séparer ces parties constituantes composées ni en rempla-

cer une partie quelconque, par un équivalent, nous avons tout autant de raison de croire que la cause en gît dans un déplacement relatif des atomes élémentaires, qui a eu lieu au moment de la combinaison. Ce déplacement empêche tout-à-fait la séparation de l'un des élémens composés, sans qu'il n'y ait décomposition complète du nouveau corps, comme si la combinaison des élémens composés y était plus intime que dans d'autres atomes organiques, quoique je ne veuille pas disconvenir ici de la possibilité d'une pareille combinaison plus intime. Mais je dois encore rappeler ce que j'ai déjà dit auparavant, que des hypothèses différentes peuvent être en fait également vraies. Ainsi, par exemple, les opinions sur la constitution des éthers sont partagées. J'ai établi, dans l'Annuaire de 1834, les deux théories qui semblent être les plus vraisemblable. D'après l'une, l'éther serait une combinaison du radical C^4H^{10} avec 1 atome d'oxigène; l'autre le suppose formé de C^4H^8 et de 1 atome d'eau; j'ai admis la première plus vraisemblable. Mais au moyen d'un exemple tiré de la nature inorganique, il est facile de montrer que tant que ces deux opinions ne doivent être que des considérations sur les atomes encore cohérents de l'éther, sans être liées à un système quelconque, dans la chimie organique, elles peuvent être toutes les deux parfaitement justes. Je vais prendre pour exemple la combinaison d'oxide et d'oxidule de fer, et en exprimer la composition par la figure ci-jointe. J'emploie ici des cercles, et il est clair qu'on peut les considérer comme représentant des atomes sphériques rangés dans le même ordre.



déjà gonflées, elles donnent un peu d'acide carbonique, sans mourir; mais si elles restent long-temps en contact avec l'azote, elles y meurent infailliblement. Il semblerait ainsi que le dégagement d'acide carbonique est nécessaire au soutien de la vie, et que si l'air environnant ne contient pas d'oxigène, il se dégage de l'acide carbonique, et, dans le cas contraire, le carbone est oxidé par l'oxigène de l'air. On peut expliquer la différence d'action que les semences exercent sur l'air au commencement et vers la fin de la germination, en supposant que tant que la graine se développe, elle ne présente pas assez de points de contact à l'air pour que son carbone puisse être oxidé; mais lorsqu'elle est plus développée, elle présente assez de surface pour que son carbone s'oxide facilement au contact avec l'air. Dans toute germination à l'air atmosphérique, il disparaît de l'azote. La proportion en est diverse; quelquefois la quantité absorbée est considérable, dans d'autres cas, elle est presque nulle. Il paraît que cette disparition d'azote ne peut pas s'attribuer seulement à la porosité des graines, car ces dernières étaient auparavant assez exposées à l'air, et pourtant l'absorption marche du même pas que le développement de la graine. Plus l'air dans lequel la germination a lieu est riche en oxigène, moins la quantité d'azote disparue est notable. Des pois qui germèrent dans un atmosphère consistant en parties égales d'oxigène et d'azote, n'absorbèrent qu'une très faible quantité de ce dernier gaz. Ces observations ont amené *De Saussure* à admettre que les parties vertes de la plante, absorbent peut-être aussi de l'azote, quoiqu'il n'ait pas été possible jusqu'ici de constater ce fait par l'expérience; car, pour de pareilles recherches, il faut des appareils qui rendent avec beaucoup de précision le moindre changement de volume. *De Saussure* a de même trouvé que pendant l'espèce de fermentation qu'éprouvent les pois, privés de leur faculté de germiner par un séjour prolongé dans l'eau, ces graines absorbent de l'azote, si on les met en contact avec ce gaz. Pour de plus amples détails, je renvoie au mémoire même.

La germination est activée par la présence de petites quantités d'alcalis, elle est arrêtée par les acides.

Matteuci (1) a trouvé que des graines humectées d'eau, contenant une petite quantité de potasse ou d'ammoniaque, germent avec promptitude et vigueur; mais que la présence d'une proportion très faible d'un acide libre quelconque dans l'eau, retarde la germination ou l'arrête entièrement.

Action de l'argile cuite sur le sol.

Sprengel (2), qui a aussi observé l'influence de l'ammoniaque en petite quantité sur la végétation, cherche à démontrer que l'action de l'argile cuite, et de la cendre, telle qu'on l'obtient en faisant brûler les gazons, est due à la présence de l'ammoniaque; que ces corps, exposés à l'air, à l'état humide, ont la propriété de former et d'absorber, action qu'ils doivent peut-être à une petite portion d'oxide de fer réduit pendant la combustion. (Annuaire pour 1829.) *Sprengel* mit dans un vase de l'argile cuite humectée et suspendit au-dessus du papier de tournesol rouge, qui reprit bientôt sa couleur bleue. Lorsque l'argile était mêlée auparavant à de l'acide ulmique, elle n'avait pas cette réaction alcaline sur le tournesol, mais l'eau en séparait au bout de huit jours de l'ulmate d'ammoniaque.

La quantité de cendre varie pour les différentes parties des plantes.

Sprengel (3) a trouvé de même que le bois donne des quantités inégales de cendres que livrent les différentes parties d'une plante, suivant qu'il est pris dans le cœur de l'arbre ou

---

(1) Annal. de Ch. et de Ph. LV. 311.
(2) Journ. f. prakt. Ch. I. 161.
(3) Ibid. p. 159.

plus près de sa circonférence. Le cœur lui donna 0,270, le milieu 0,311 et l'écorce fraîche séchée à l'air 0,532 pour cent de cendres. Il observa en même temps que le cœur de l'arbre contient beaucoup plus de sulfates, et que l'écorce en renferme la moindre quantité.

ACIDES VÉGÉTAUX.

Moyen facile de distinguer, par les réactifs, quelques acides végétaux.

H. Rose (1) donne la méthode suivante pour découvrir les acides tartrique, racémique, citrique et malique, même lorsque leur quantité dans la dissolution est si faible, qu'on ne peut les déterminer par aucune autre expérience : il prend de l'eau de chaux aussi saturée que possible (une dissolution étendue ne donnerait que des résultats incertains), et y verse l'acide; s'il se forme un précipité, l'acide est ou tartrique ou racémique; le précipité est soluble dans le sel ammoniaque; c'était du tartrate de chaux. Quand il ne se forme pas de précipité, il chauffe jusqu'à ébullition; s'il se sépare alors un sel de chaux, ce doit être un citrate; dans le cas contraire, l'acide cherché est l'acide malique. Il faut pourtant remarquer que, si on n'emploie que peu d'acide et beaucoup d'eau de chaux, la liqueur peut se troubler, ne contient-elle que le dernier acide, puisque l'eau de chaux se trouble quand on l'échauffe.

Produits de la distillation sèche des acides tartrique et racémique.

Pelouze (2) a étudié les produits de la distillation de l'acide tartrique et de l'acide racémique, et a trouvé que ces deux acides donnent les mêmes produits, mais que ces produits diffèrent avec la température. En opérant à feu nu, on obtient

(1) Poggend. Annal. XXXI. 209.
(2) Annal. de Ch. et de Phys. LVI. 277.

de l'acide acétique tellement concentré, qu'il cristallise presque, une très faible quantité d'acide pyrotartrique, qui est mêlé de tant d'autres produits, qu'il est fort difficile de les reconnaître, de l'huile empyreumatique, de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, et il reste dans la cornue un résidu de charbon. Lorsqu'on distille à une température de +200° à +300° on obtient les mêmes produits, mais en proportion différente : très peu d'huile empyreumatique, beaucoup d'acide carbonique et aussi une plus grande quantité d'acide pyrotartrique. Entre +175° et +190°, il ne se forme plus que des traces d'huile, mais beaucoup d'acides pyrotartrique et carbonique, d'eau, et très peu d'acide acétique et d'hydrogène carboné. Il suffit alors de faire évaporer un peu le produit de la distillation, pour obtenir des cristaux d'acide pyrotartrique pur. Mais comme à la température de +175° à +190, l'opération est trop lente, *Pelouze* préfère distiller entre 200 et 300°.

Acide pyrotartrique.

A cette occasion, *Pelouze* a fait sur l'acide paratartrique des recherches qui l'ont conduit à des résultats différents de ceux de *Gruner*, surtout par rapport à la composition de cet acide. L'acide a été préparé de la manière suivante : On distille de l'acide tartrique à une température qui reste entre +200 et 300°, distille de nouveau le produit, jusqu'à ce que le résidu ait pris la consistance de sirop. On change alors de matras et continue la distillation jusqu'à siccité. La dernière portion passée contient l'acide paratartrique qu'on sépare, soit par un froid très intense, soit par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique. Il donne des cristaux irréguliers, jaunes, et possédant une odeur empyreumatique; on les sépare de l'eau mère en les pressant entre du papier joseph. On les dissout ensuite dans l'eau bouillante, traite la dissolution par le charbon animal, filtre et évapore pour faire de nouveau cristalliser; on obtient ainsi l'acide incolore. Il est sans odeur, d'un goût

acide très semblable à celui de l'acide tartrique, et très soluble dans l'eau et l'alcool. Il s'y fond à +100, bout à +188°; mais il est difficile de le distiller sans qu'une partie ne soit décomposée et sans résidu. Sa dissolution ne trouble pas l'eau de chaux, de baryte ou de strontiane. *Pelouze* a déterminé sa composition et son poids atomique par l'analyse du sel de plomb. Il a trouvé pour son poids atomique=719, et pour sa composition :

	Obtenu (1).	Atomes.	Calculé.
Carbone...........	52,11	5	52,80
Hydrogène.........	5,30	6	5,10
Oxigène...........	42,59	3	42,10.

Le poids atomique calculé est=719, 638. L'acide cristallisé contient 1 atome d'eau de cristallisation, et correspond ainsi à la formule $C^5H^6O^3+H^2O$.

Le pyrotartrate de potasse est déliquescent et difficile à obtenir cristallisé; l'acide en excès ne forme pas de sel acide. Une dissolution d'acide pyrotartrique ne trouble pas l'acétate neutre de plomb, mais donne avec l'acétate basique un précipité abondant, soluble dans un excès tant d'acide pyrotartrique que de sel de plomb. Elle ne donne pas de précipité avec les sels neutres de baryte, de strontiane, de chaux, d'oxidule, de manganèse, d'oxide de zinc, d'oxidule de fer, d'oxide de cuivre, d'oxidule et d'oxide de mercure. Mais le pyrotartrate de potasse forme, avec les sels d'oxide de fer, un précipité jaune chamois, qui n'est soluble que dans 200 parties d'eau; avec l'acétate de plomb il se précipite, au bout de quelque temps, des flocons blancs; avec l'acétate basique, le précipité se forme aussitôt. Le sulfate d'oxide de cuivre donne un précipité vert, soluble dans environ 200 parties d'eau, et le nitrate d'oxidule de mercure, un précipité blanc considérable.

---

(1) Quand on compare cette analyse à celle de *Gruner*, on dirait que ce dernier a écrit, par mégarde, du carbone pour de l'oxigène, et *vice versâ;* car sans cela, elle s'accorderait assez avec celle de *Pelouze*.

Acide pyruvique.

J'ai fait, sur le même sujet, quelques expériences. J'avais dit dans l'édition française de mon Traité de Chimie, volume V, p. 84, que l'acide racémique donne, par la distillation sèche, un acide qui paraît être d'une nature particulière. L'opinion exprimée par *Pelouze* que les acides tartrique et racémique donnent naissance à un seul et même acide pyrogéné, l'acide pyrotartrique, m'engagea à reprendre des expériences dont j'avais plusieurs fois interrompu le cours. Je trouvai, comme *Pelouze*, que les produits de la distillation sont les mêmes et qu'ils varient surtout dans leurs proportions; mais ces variations ne me parurent pas dues seulement à la différence de température, quoique je n'eusse pu en déterminer bien précisément l'autre cause. J'ai trouvé ensuite que l'acide que *Pelouze* avait pris pour de l'acide acétique assez concentré pour presque cristalliser, était un acide particulier mêlé d'acide acétique qui s'est formé en même temps, et dont il prend l'odeur. J'ai donné à ce nouvel acide le nom d'acide pyruvique (*acidum pyruvicum*). J'ai employé, dans la plupart des mes expériences, de l'acide racémique effleuri. Si l'on chauffe très doucement de l'acide racémique, il dégage un gaz acide d'une odeur semblable à celle de l'acide acétique, et se transforme en une masse de l'apparence du caramel, qui absorbe l'humidité de l'air, et reste mucilagineuse. Lorsqu'on essaie de la faire cristalliser, on obtient un acide cristallisé en grains, couverts d'un sirop incristallisable; abandonné plusieurs mois à lui-même, cet acide dépose peu à peu des cristaux grenus d'acide racémique. Si on le sature de carbonate, de zinc, il forme un sel soluble qui ne paraît pas être du racémate de zinc; mais si on fait dissoudre plusieurs fois et qu'on laisse évaporer la dissolution spontanément, il se sépare peu à peu des cristaux de ce sel, et il reste une substance de la consistance d'un extrait. Lorsqu'on emploie, pour la saturation,

du carbonate de plomb, il se sépare du racémate de plomb et on obtient aussitôt ce corps sirupeux. Ainsi cet acide à demi-liquide n'est pas un acide particulier, mais de l'acide racémique combiné chimiquement à une nouvelle substance dont on peut le séparer.

Soumis à la distillation, à une température de +200°, mais pas au-dessus, l'acide racémique donne d'abord une liqueur incolore, qui plus tard devient jaune, prend une odeur acide, et qui consiste en acide acétique et en acide pyrotartrique; c'est celle que les pharmaciens nomment *spiritus pyrotartricus*. La masse se boursouffle sans interruption, sans qu'on remarque d'huile empyreumatique; mais si l'on recueille ce qui distille dans des vases différents, on voit que les dernières portions sont troublées par l'eau. Pendant tout le cours de l'opération il se dégage de l'acide carbonique, qui répand une odeur d'acide acétique ou même d'acide formique. Il reste dans la cornue une masse pâteuse fondue, dont rien ne distille plus à la même température, et qui se prend par le refroidissement en une masse charbonneuse, contenant plusieurs acides : l'un, qui est presque noir et très peu soluble dans l'alcool; un second est jaune de rouille, et un troisième, également noir, mais se dissolvant facilement dans l'alcool. Tous ces acides rougissent le papier de tournesol, mais ils sont difficiles à isoler avec exactitude. Il s'y trouve encore une quatrième substance : c'est une résine jaune, dont la dissolution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, réaction qui la distingue des autres résines.

Par la rectification au bain marie, rectification qui s'opère très lentement, mais d'une manière sûre, le liquide distillé dégage une petite quantité d'acide carbonique, qui contribue sans doute à faciliter la distillation d'un produit, autrement si peu volatil. La partie qui passe la première, contient beaucoup d'acide acétique, mais sa quantité diminue progressivement. La dernière portion, qui possède un poids spécifique, s'élevant jusqu'à 1,28, a une consistance pâteuse, une faible odeur et une couleur jaune. Il reste dans la cornue un sirop

qui reste inaltérable à cette température. L'eau froide décompose ce dernier en une substance résineuse et une substance poisseuse acide, dont une très faible partie seulement est dissoute. La dissolution évaporée à la consistance de sirop et abandonnée ensuite à elle-même, donne, par le refroidissement et par l'évaporation lente, des cristaux d'acide pyrotartrique; si la quantité de cet acide est faible, comme il arrive souvent, la cristallisation ne se fait que lentement.

On sépare facilement l'acide cristallisé de l'eau-mère très-épaisse, en étalant la masse sirupeuse sur du papier joseph replié plusieurs fois sur lui-même, et qu'on pose dans une tasse de porcelaine et couvre d'une cloche de verre; le papier s'imbibe peu à peu de tout le sirop, et lorsqu'il a à peu près cessé d'en absorber, on enlève la masse cristalline avec la feuille de papier supérieure et la pose sur de nouveau papier. On sépare la dissolution du papier en le lavant dans un entonnoir; lorsqu'il ne reste plus à peu près que les cristaux, on enlève la cloche, on humecte les parois intérieures en soufflant avec la bouche et la replace. Le reste des substances étrangères qui se trouvait entre les cristaux se fond en absorbant l'humidité de l'air, et laissent ainsi les cristaux assez purs. J'ai essayé d'opérer la même chose, en suspendant dans la cloche un papier humide; mais il se forme une dissolution si fluide, qu'elle dissout en partie les cristaux. Ce coup de main est si facile à exécuter, et si sûr, que malgré son peu d'importance, j'ai cru devoir le mentionner ici. Les liquides absorbés par le papier contiennent des restes d'acides pyrotartrique et pyroracémique, et une substance acide de la consistance d'un extrait qui forment, avec les bases, des sels de même forme. On peut obtenir cette substance isolée, en séparant les deux premiers acides par l'acétate neutre de plomb, ajoutant après la filtration de l'acétate basique, qui donne, avec elle, un précipité, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; il y a encore une substance sirupeuse qui accompagne les vapeurs d'eau, et qui n'est pas précipitée par l'acétate basique de plomb; ces deux corps derniers sont com-

binés avec la matière résineuse acide, dont on les sépare au moyen de l'éther, qui ne dissout pas celle-ci.

Après avoir énuméré quelques-uns des produits variés de cette distillation sèche dont plusieurs autres ont certainement échappé à mon attention, j'arrive à l'acide pyruvique ainsi purifié par une seconde distillation. Cet acide n'est pourtant pas incolore; distillé de nouveau même dans le vide, il dégage encore de petites quantités d'acide carbonique, et laisse un léger résidu. Il contient aussi de l'acide acétique, mais point d'acide formique, du moins tant que j'ai pu m'en assurer, quelque raison qu'on ait d'ailleurs de soupçonner sa présence.

On obtient l'acide pyruvique pur de la manière suivante : on mêle l'acide, en petites quantités, à de petites portions de carbonate de plomb nouvellement précipité et encore humide (1), qui se dissout d'abord avec effervescence, mais donne bientôt un précipité cristallin ; on ajoute encore du carbonate jusqu'à ce que la liqueur en contienne un léger excès et laisse digérer pendant 24 heures, ayant soin d'agiter fréquemment, mais sans échauffer. La dissolution contient de l'acétate et du racémate acide de plomb; évaporée à siccité à l'air libre, elle donne encore une certaine quantité de sel de plomb insoluble, quand on traite le résidu par l'eau. On lave le précipité de plomb avec de l'eau qui en dissout un peu, le couvre d'une petite quantité du même liquide et le décompose par l'hydrogène sulfuré. On filtre ensuite le sulfure et fait évaporer la dissolution dans le vide. L'acide pyruvique est un sirop épais, qui se colore légèrement en jaune, quoiqu'on l'obtienne incolore, et il ne cristallise

(1) Le carbonate de plomb étant un réactif, employé à plusieurs occasions, et son efficacité étant sensiblement diminuée par la dessiccation, je conserve constamment, dans un flacon, du carbonate lavé, délayé dans de l'eau. Il faut, bien entendu, qu'il soit précipité d'acétate ou de nitrate de plomb, et entièrement libre de toute autre base.

pas, quelque temps qu'on le laisse dans le vide. Il a un goût acide très prononcé, qui devient ensuite un peu amer, possède une odeur extrêmement faible, mais assez piquante, surtout quand on échauffe. Il se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions, et on peut le ranger, avec presqu'autant de raison, parmi les corps non volatils que parmi les corps volatils; car il est décomposé en grande partie par la chaleur même à $+100°$C, tandis qu'une autre partie distille. On ne peut obtenir cet acide par la distillation de ses sels, soit seuls, soit avec l'acide sulfurique, car il s'opère la même décomposition comme pour l'acide isolé. J'ai déterminé son poids atomique et sa composition par l'analyse des sels de soude et d'argent, qui sont tous les deux insolubles. J'ai trouvé :

	par l'analyse,	en atomes,	par le calcul.
Carbone.....	45,80	6	46,042
Hydrogène...	3,68	6	3,763
Oxigène.....	50,52	5	50,195.

et pour son poids atomique =994,45. Le calcul donne 996,116. Ainsi cet acide contient pour le même nombre d'atomes d'oxigène que l'acide tartrique, 1 1/2 fois autant de base. Pour établir une formule rationelle, en partant du fait que nous a appris la composition des corps inorganiques, que 5 atomes d'oxigène font supposer 2 at. de radical, l'acide pyruvique sera $2C^3H^3 + 5O$, et l'acide tartrique $2C^2H^2 + 5O$. En retranchant de l'acide pyruvique 1 atome d'acide carbonique, on a de l'acide pyrotartrique. Ainsi, par la décomposition, 2 atomes d'acide tartrique ou racémique fournissent 1 atome d'acide pyrogéné, 1 atome d'eau et 2 atomes d'acide carbonique.

J'ai aussi étudié la plupart des sels de cet acide, mais je passe ici sous silence les résultats que j'ai obtenus et qui se trouvent imprimés dans les *Kongl. Vet. acad. Handl.* de cette année. Je me contenterai de mentionner la propriété remarquable que présente cet acide, de donner des sels de deux

modifications. L'une se forme quand on sature l'acide à froid par les bases et qu'on fait cristalliser les sels par l'évaporation, sans employer la chaleur. Mais si l'on fait bouillir les combinaisons, ou si on les prépare avec l'aide de la chaleur, les sels évaporés prennent une consistance gommeuse. Cette transformation n'est que partielle quand on opère sur une dissolution concentrée, mais complète et stable lorsqu'on fait bouillir une dissolution étendue. Il y a des dissolutions qui prennent en même temps une couleur jaune. Les sels de plomb et d'argent, qui ne restent pas par eux-mêmes si facilement gommeux, sont pourtant précipités différemment par des sels des deux modifications. Comme la liqueur devient presque toujours jaune quand il se forme un sel de consistance gommeuse, il paraît que l'arrangement intérieur des élémens est ici détruit, et certainement il se forme quelques produits qui se mêlent au sel et qu'on peut en séparer par la distillation.

Produits de la distillation sèche de l'acide malique.

Pelouze (1) a analysé l'acide malique et l'a soumis à la distillation sèche; il est parvenu à des résultats du plus grand intérêt. Il détermina d'abord la composition de l'acide malique et vérifia ce que *Liebig* avait déjà trouvé; savoir : que cet acide est isomère de l'acide citrique. Le malate de plomb cristallisé contient 3 atomes d'eau, l'acide malique cristallisé 1 atome d'eau pour 1 atome d'acide. Il s'y fond à + 83°, se décompose à + 176°, sans laisser de charbon et sans donner autre chose que de l'eau et deux acides, dont l'un distille, tandis que l'autre reste dans la cornue ou se dépose dans son col. On peut les faire cristalliser tous les deux; lorsque la distillation s'opère à + 200, l'acide volatil se forme presque seul; si l'acide malique est exposé pendant long-temps à une

(1) Annal. de Ch. et de Ph. LVI. 59.

température de + 150°, il ne distille que de l'eau et il est converti tout entier dans l'acide le plus fixe. *Pelouze* a nommé l'acide le plus volatil, *acide maléique*, et celui qui l'est le moins, *acide paramaléique*. Comme ces noms ne se prêtent pas à la nomenclature suédoise, j'ai nommé le premier acide pyromalique, et le second acide fumarique, parce qu'il se trouve déjà formé dans la *fumaria officinalis*, comme je le montrerai plus loin.

Ces deux acides sont isomères, c'est-à-dire ils ont la même composition et le même poids atomique. L'acide malique $C^4H^4O^4$, perd un atome d'eau, et il reste $C^4H^2O^3$. Le tableau suivant montre leur composition en nombre :

	par l'analyse			
	acide pyromalique.	acide fumarique.	atomes.	calculé.
Carbone	49,30	49,75	4	48,90
Hydrogène	2,30	2,45	2	2,26
Oxigène	48,40	47,82	3	48,84.

le poids atomique est de 618,223. *Liebig*(1) a répété ces analyses et en a confirmé les résultats. Je vais décrire les acides séparément.

L'acide pyromalique (acide maléique) cristallise en prismes incolores, à base rhombe; ils sont sans odeur et d'un goût acide, vers la fin nauséabond. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et les dissolutions s'effleurissent facilement. Il se fond à + 130, entre en ébullition à + 160, perd l'eau chimiquement combinée, qui se monte à 1 atome pour 1 atome d'acide. Il reste ensuite de l'acide anhydre, qu'on peut distiller sans altération notable à une température élevée rapidement jusqu'à + 200, et en tenant le col de la cornue très

(1) Annal. de Pharm. XI. 276.

si elle s'approche des substances indifférentes, comme on peut d'ailleurs admettre un nombre arbitraire d'atomes d'une substance nécessaire pour former un nombre arbitraire d'atomes d'une autre substance; on trouve, dans la plupart des cas, toujours quelque chose qui se termine en même temps par des atomes justes d'eau et d'acide carbonique. En un mot, la remarque de *Pelouze* ne manque nullement d'intérêt, mais ce me semble prématuré que d'en vouloir faire une loi.

Acide fumarique naturel.

Winckler (1) a fait voir qu'on peut retirer d'un extrait *fumaria officinalis* préparé avec soin, de l'acide fumarique cristallisé. Il suffit d'ajouter à l'extrait un peu d'acide muriatique jusqu'à ce qu'il réagisse faiblement l'acide, et de le laisser pendant quelque temps dans un lieu frais. On lave les cristaux obtenus à l'eau froide, les dissout dans le carbonate de potasse, et on ajoute à la dissolution 10 fois autant d'eau qu'on a d'acide à dissoudre; on l'échauffe alors jusqu'à l'ébullition, la sature d'acide sulfurique, qui sépare une matière résineuse. La dissolution bouillante, filtrée, dépose des cristaux qui sont colorés; si l'on n'a pas eu la précaution de traiter par le charbon animal, 100 livres de la plante donnent 2 onces 1/2 d'acide. *Winckler* a décrit quelques-uns de ses sels, pour lesquels je renvoie le lecteur à son mémoire. *Demarçay* (2) a prouvé que cet acide a la même composition et les mêmes propriétés que l'acide paramaléique de *Pelouze*. Les acides qu'il a examinés, avaient été envoyés à *Liebig*, l'un par *Winckler*, l'autre par *Pelouze*.

Acide aconitique.

Après avoir décrit ces acides, il me reste encore à rendre

(1) Buchners's Repert. XLVIII. 39.
(2) Annales de Ph. et de Ch. LVI. 429.

compte des expériences de *Dahlström* sur l'acide aconitique et sur un acide particulier, qui se forme lorsqu'on expose de l'acide citrique en fusion à une température d'environ +200, et que j'avais décrit dans l'édition allemande de mon Traité de Chimie, comme présentant une grande ressemblance avec l'acide aconitique. *Dahlström* a étudié ces deux acides ensemble; il a trouvé qu'ils ont juste le même poids atomique et la même composition que les deux acides qui précèdent, et qu'ils ont ainsi la formule $C^4H^2O^3$, sans pourtant être de l'acide fumarique. Mais *Dahlström* n'a pas encore pu déterminer exactement jusqu'à quel point ils sont identiques, ou s'ils ne sont qu'isomères, et comment ils se distinguent de l'acide pyromalique.

Acide succinique.

Félix D'Arcet (1) a fait quelques expériences sur l'acide succinique. L'acide cristallisé contient 1 atome d'eau et fond à + 180°; maintenu pendant quelque temps à la température de +140°, il perd la moitié de son eau, et il reste un acide qui consiste en 2 atomes d'acide et 1 atome d'eau, et qui se sublime en beaux cristaux. L'acide succinique, à 1 atome d'eau, bout à + 235° et se sublime; une quantité d'eau s'échappe en même temps, de sorte que le sublimé est un mélange des deux acides.

Succinamide.

Par la distillation sèche de l'acide succinique, avec un alcali ou du succinate de chaux, on obtient un liquide volatil analogue à la benzine, et que *D'Arcet* a nommé *succinine*. Quand on échauffe de l'acide succinique dans du gaz ammoniaque, il se forme un corps incolore qui n'est pas du succinate d'ammoniaque; il est soluble dans l'eau et l'alcool, et

(1) L'Instit. 2e année, n° 74.

cristallise en grandes tablettes. La potasse n'est séparée de l'ammoniaque qu'à l'aide d'une haute température. *D'Arcet* nomme ce corps *succinamide*.

Procédé pour purifier l'acide benzoïque.

Righini (1) recommande le procédé suivant pour purifier l'acide benzoïque, par voie humide. On le fait dissoudre dans 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique bouillant et étendu de 6 parties d'eau, ajoute du charbon animal et filtre la dissolution bouillante. Elle dépose, par le refroidissement, des cristaux d'acide benzoïque pur, et l'acide sulfurique retient les substances colorantes. Pour obtenir de gros cristaux d'acide, on le dissout dans l'alcool bouillant presque jusqu'à saturation, et fait évaporer l'alcool dans le bain-marie.

Acide benzosulfurique.

Mitscherlich (1) a découvert une combinaison d'acide sulfurique et d'acide benzoïque tout-à-fait différente de la sulfobenzine, que j'ai décrite dans l'Annuaire de l'année dernière, et sur laquelle je reviendrai plus bas. *Mitscherlich* a nommé ce nouvel acide *benzosulfurique* (Benzoë schwefclaure); c'est l'acide sulfo-vinique, dans lequel l'héter est remplacé par l'acide benzoïque.

On prépare cet acide en ajoutant dans un mortier, par petites portions, de l'acide benzoïque à de l'acide sulfurique anhydre. Le mélange s'échauffe, devient visqueux et transparent; on en sépare l'acide benzoïque en excès par l'eau, et on a dans la dissolution, de l'acide benzo-sulfurique, et de l'acide sulfurique hydraté, dont il est impossible d'éviter la présence. On sature maintenant avec du carbonate de baryte; sépare par la filtration le sulfate de baryte du benzosulfate,

(1) Annal. de Ch. et de Ph. LVI. 243.
(2) Poggend. Annal. XXXII. 227.

qui est très soluble. On fait évaporer jusqu'à une certaine concentration, et ajoute alors juste assez d'acide muriatique chaud pour saturer la moitié de baryte. La dissolution dépose, en se refroidissant, du benzoate acide de baryte cristallisé; c'est un sel peu soluble, qu'il est facile de purifier par des cristallisations répétées. On le dissout dans l'eau, précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique; filtre et fait évaporer : la dissolution peut être réchauffée à la température du +150 sans entrer en ébullition. L'acide se sépare, par le refroidissement en cristaux qui se conservent parfaitement dans l'air sec, mais deviennent déliquescens dans un air humide. D'après les expériences de *Mitscherlich*, la composition de cet acide peut être représentée par la formule $SO^3H^2O + SO^3BzO^3$; autrement l'acide consiste en 1 atome de sulfate d'eau et 1 atome de sulfate d'acide benzoïque; cet acide n'est pas décomposé à la température de +150°; l'acide nitrique bouillant n'a sur lui aucune action. Il forme des sels particuliers; dans les sels neutres, l'acide sulfurique sature juste autant de base que s'il n'était pas combiné à l'acide benzoïque; dans les sels acides, l'atome d'eau est seul remplacé par une autre base. Il se rapproche, sous ce rapport, de l'acide sulfindigotique, mais s'éloigne de l'acide sulfovinique. On ne peut isoler d'acide benzoïque par la décomposition de ces sels. On peut les faire bouillir pendant un temps indéterminé avec de la baryte hydratée, sans qu'il se forme de sulfate de baryte. Les sels acides, particulièrement, cristallisent très bien. On les obtient soit en combinant directement les bases avec l'acide benzosulfurique, soit par le mélange du sulfate de ces bases avec le benzosulfate de baryte. Le sel acide de baryte exige, pour sa dissolution, 20 parties d'eau, et contient 9,6 pour cent, ou 3 atomes d'eau de cristallisation. Par rapport aux deux théories que j'ai développées l'année dernière sur la constitution de l'acide benzoïque, il me semble que l'existence du nouvel acide qui contient l'acide benzoïque à l'état anhydre, comme on le trouve aussi dans cet état, dans quelques benzoates, ne parle pas en faveur de l'hypothèse, qui repré-

sente l'acide benzoïque hydraté, analogue aux autres acides hydratés, non comme du benzoate d'eau; mais comme une combinaison de 1 atome de benzine et 2 atomes d'acide carbonique. Nous verrons plus loin d'autres phénomènes qui semblent aussi en contradiction avec cette théorie. J'ajouterai encore, que pour juger de la vérité des différentes vues, j'ai cherché avec quelle force les benzoates de potasse et de soude retiennent leur eau; j'ai trouvé qu'ils la perdent entièrement à une température au-dessous de +100°, ce qui ne devrait pas arriver si cette eau était une partie essentielle de la partie électronégative du sel.

Acide cinnamique.

Je décrirai plus loin, en parlant de l'acide cinnamique, l'huile de cannelle découverte par *Dumas* et *Péligot.*

Acide sébacique.

En liaison avec leurs expériences sur l'huile de cannelle, *Dumas* et *Péligot* (1) ont étudié une autre acide qui a une grande ressemblance avec l'acide précédent; c'est l'acide sébacique, dont j'ai cherché à prouver, en 1806, que ce n'était que de l'acide benzoïque impur. Ils l'ont trouvé composé ainsi :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone...........	60,28	10	59,8
Hydrogène.........	9,21	18	8,8
Oxigène...........	30,51	4	31,4.

Son poids atomique est=1277,7; mais par l'analyse du sel d'argent, ils ont obtenu 1184; ils s'ensuivrait que l'acide est représenté par la formule : $=C^{10}H^{1} O^{3}+H^{2}O$. D'après le calcul

(1) Annal. de Ch. et de Phys. LVII. 332.

le poids atomique de l'acide anhydre serait 1165,2. *Dumas* et *Péligot* en concluent que je me suis trompé, en comparant cet acide à l'acide benzoïque; que c'est, au contraire, un acide gras. Sans vouloir combattre l'exactitude de leur conclusion, qu'il me soit permis pourtant de rappeler ici une de mes expériences, qui est peut-être de quelque poids dans la question. Si on sature l'acide sébacique par la potasse et qu'on dissoute dans l'alcool absolu le sel qui en résulte, après l'avoir bien séché, on a dans la dissolution un acide qui possède toutes les propriétés de l'acide benzoïque; mais il reste non dissoute une partie d'un autre sel, qui, par affinité double, donne les précipités qui distinguent les acides gras de l'acide benzoïque. Ce sujet mérite de nouvelles recherches.

Acide valérique.

Trautwein (1) a déterminé le poids spécifique de l'acide valérique, qui est =0,930. Il a trouvé que l'acide hydraté qui possède une plus grande densité, est plus volatil et distille en premier, d'après ses expériences, l'acide qui, dans la distillation passe d'abord à un poids spécifique de 0,95, qui s'abaisse peu à peu jusqu'à 0,93, auquel point toutes les portions qui suivent restent homogènes. On peut mêler de l'acide valérique de cette pesanteur spécifique avec l'huile de térébenthine, en toutes proportions; ce qui, suivant *Frommsdorf*, est impossibe avec l'acide de 0,944.

Tannin.

J'ai rapporté dans l'Annuaire de 1835, les excellentes recherches de *Pelouze* sur le tannin et sa composition.

Liebig remarque, que ni la formule de *Pelouze*, ni celle que j'ai calculée de mes expériences et qui s'accordent exactement, ne représentent la véritable composition du tannin

---

(1) Annales des Pharm. X. 172. 210.

pur, préparé par *Pelouze,* qu'il a analysé. Si on change la formule $C^{18}H^{18}O^{12}$ en $C^{18}H^{16}O^{12}$, le résultat du calcul de cette dernière coïncide parfaitement avec l'analyse.

	Berzelius.	*Liebig.*	*Pelouze.*	Atomes.	Calcul.
Carbone...	52,5	52,506	51,50	18	51,182
Hydrogène.	3,8	4,124	3,83	16	4,178
Oxigène...	43,7	43,370	44,87	12	44,640

Quant au résultat que j'ai obtenu il y a 22 ans, je ferai observer que je le calculai à un temps où on ne connaissait exactement ni le poids atomique de l'hydrogène, ni celui du carbone. Depuis qu'ils ont été rectifiés par des expériences faites en commun par *Dulong* et par moi, j'ai rectifié la composition pour 100 parties, mais sans étendre la correction à la formule. Chacune des analyses s'éloigne plus ou moins de la formule de *Liebig;* mais ces erreurs proviennent sans nul doute de la grande facilité avec laquelle le tannin s'altère, ce qui est prouvé par la vitesse avec laquelle de l'état incolore il passe au jaune et même au brun. La quantité relative de carbone s'augmente par ces transformations, et celle d'hydrogène diminue. *Liebig* cite, à l'appui de sa formule, la preuve suivante. *Pelouze,* comme on sait, a trouvé que le tannin en contact avec le gaz oxigène, se transforme peu à peu en acide gallique, en dégageant de l'acide carbonique. Dans cette expérience, le volume du gaz ne change pas; mais ce fait ne peut s'accorder avec la première formule, comme le montre le tableau suivant:

1 atome de tannin................	18C+16H+12O
2 atomes d'acide gallique hydraté...	14C+16H+12O
Reste......	4C

qui forment de l'acide carbonique. Si le tannin contînt 18 atomes d'hydrogène, 2 atomes de ce gaz deviendraient libres, formeraient de l'eau avec l'oxigène, et le volume de ce dernier serait réduit. Au reste, *Pelouze* a aussi reconnu que la formule de *Liebig* est la plus vraisemblable.

Acides picrotoxique et hypopicrotoxique.

Pelletier et *Couërbe* ont analysé de nouveau les grains de *menispermum cocculus,* et soumis la picrotoxine à de nouvelles recherches. *Boullay*, qui l'a découverte, l'avait rangée parmi les bases, *Pelletier* et *Couërbe* cherchent à prouver que cette substance est un acide qu'ils nomment acide picrotoxique. Voici la partie la plus importante de leur travail.

Cet acide cristallise différemment, suivant différentes circonstances, ordinairement en aiguilles, mais souvent aussi en filamens soyeux et pliants, en feuillets transparents, en groupes étoilés et verruceux, ou en cristaux durs et grenus. Il se dissout dans 150 parties d'eau à $+14^{\circ}$ et dans 25 p. d'eau bouillante. Il se dissout aussi dans les acides, et cristallise dans la dissolution, sans que les cristaux en entraînent une partie. L'acide sulfurique se colore d'abord en jaune, ensuite en rouge safran; à chaud l'acide picrotoxique se noircit et se carbonise. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique; il se dissout, au contraire, facilement dans les alcalis, et reste en dissolution; mais les acides l'en précipitent. Les alcalis caustiques, en dissolution concentrée, le décomposent et le transforment en une masse de couleur foncée, que les acides séparent sous la forme d'une poudre brune. L'acide picrotoxique forme, avec les terres alcalines et les oxides métalliques, des sels dont quelques-uns, à ce qu'il semble, cristallisent; car on cherche en vain dans ce travail des données positives. Avec l'oxide de plomb il donne une combinaison soluble, qui ne cristallise pas, mais est décomposé par l'acide carbonique de l'air. Il se combine à quelques-unes des bases végétales, même avec la narcotine, et forme avec elles, des sels cristallisables; si l'on fait bouillir, avec de l'eau, par exemple, 4 parties de pirotoxine et 1 partie de brucine, et qu'on filtre la dissolution bouillante, elle se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles pliantes, d'un blanc terne. Comme le poids atomique de la brucine est plus que

le double de celui de la picrotoxine, comme nous le verrons plus loin, ces chimistes ont employés plus de 8 fois autant de picrotoxine qu'il n'en fallait pour saturer la brucine. Mais la solubilité dans l'eau bouillante de cette dernière étant très minime par rapport à celle de la picrotoxine, il est évident que les cristaux obtenus étaient, en majeure partie, de la picrotoxine et non pas un sel de brucine. Comme la picrotoxine ne rougit pas le papier de tournesol, et ne se comporte donc pas comme les acides, *Pelletier* et *Couërbe* ont cherché à justifier, par d'autres caractères, le nom d'acide pricotoxique; ils exposèrent à l'action d'un courant électrique la combinaison de la pricotoxine avec un alcali, et trouvèrent que la picrotoxine se cristallise au pôle négatif, tandis que l'alcali se rend au pose positif. Mais cette expérience ne prouve nullement que la picrotoxine soit un acide; car on pourrait, avec tout autant de raison, ranger l'eau, le sucre, la gomme, les résines, en un mot presque toutes les substances végétales parmi les acides. Mais il est bien clair que, pour être un acide, un corps doit posséder des caractères électronégatifs d'une certaine énergie. Quant à la composition, leurs expériences ne sont pas du tout satisfaisantes. Ils ont déterminé le poids atomique par l'analyse du sel de plomb, qui leur a donné, dans une expérience, 0,48; dans l'autre 0,45 d'oxide de plomb; ainsi, d'après la première, ce serait 1510,7; d'après la seconde, 1704,4. Il ne paraît pas qu'il leur soit venu à l'idée de chercher à arriver à des résultats plus exacts, par des expériences mieux soignées. Ils adoptent 1510,7 comme le poids atomique exact, et partant de là, ils donnent, pour leur analyse, le résultat suivant, que rien ne justifie.

	Analyse.	Atomes.	Calculé.
Carbone........	60,91	12	60,96
Hydrogène......	6,00	12	5,80
Oxigène........	33,00	5	33,24

Le poids atomique, calculé d'après cette analyse, serait

1504,516. Comme nous possédons une analyse d'*Oppermann*, publiée il y a déjà 3 ans dans le journal le plus répandu de l'Europe, et s'accordant assez bien avec celle que nous venons d'indiquer, l'omission des données sur laquelle *Pelletier* et *Couërbe* ont corrigé leur poids atomique, nous conduit à soupçonner que ces derniers chimistes ne l'aient copiée sur l'analyse déjà connue.

Ils ont trouvé dans la cosse des grains de cocculus encore un autre acide. On épuise ces cosses par l'alcool, que l'on fait évaporer ensuite. On traite l'extrait restant d'abord par l'eau pure, puis par de l'eau acidulée qui sépare un corps basique, sur lequel nous reviendrons plus tard, et enfin par l'éther, qui dissout de la résine et une matière grasse. Le résidu est l'acide hypopicrotoxique. Il est brun, amorphe, insoluble dans l'eau et l'éther; soluble dans l'alcool, il s'amollit dans l'eau bouillante, sans s'y dissoudre. Les dissolutions alcalines le dissolvent, et les acides l'en précipitent sous la forme de flocons. Voilà tout ce qu'ils en disent. Ils n'en ont pas même déterminé la capacité de saturation, et n'ont nullement détaillé leur analyse. La composition en centièmes a été calculée d'après les nombres moyens des analyses. Cet acide doit contenir 1 atome de moins de chaque élément que la picrotoxine, de là son nom d'hypopicrotoxique. Le mémoire de ces chimistes a le mérite de nous montrer bien clairement comment on ne doit ni étudier, ni décrire, ni analyser, ni nommer un nouvel acide. Aussi a-t-il été censuré par *Liebig* (1), qui l'a réduit à sa juste valeur; les amateurs de travaux scientifiques consciencieux lui en conserveront une éternelle reconnaissance.

Acide putéanique.

En examinant une eau ferrugineuse provenant d'un puits, creusé dans le domaine de Spierlinsvain, dans les environs de

(1) Annal. des Pharm. X. 203.

Lahr, *Haensle* (1) a découvert un nouvel acide organique analogue à l'acide crénique, mais que l'on distingue d'une manière bien tranchée par plusieurs caractères. Il lui a donné le nom d'acide putéanique (Brunnenseaure, *acidum puteanum*). Cet acide se sépare de l'eau, mêlé à de l'ocre; on l'en retire en faisant bouillir la masse avec de la potasse caustique. Cet acide n'est pas précipité de ses dissolutions neutres par l'acétate de cuivre comme l'acide crénique, mais il l'est complètement par l'acétate neutre de plomb. On décompose ce précipité brun par l'hydrogène sulfuré, et fait évaporer la liqueur brune qu'on obtient. L'acide putéanique se dépose alors sur le verre sous forme d'une croûte vernissée facile à détacher en morceaux brillants, transparents, d'une couleur jaune-brune. Il est sans odeur, possède un goût fortement acide, et en même temps un peu astringent, se dissout facilement dans l'eau, rougit fortement le papier de tournesol, est insoluble dans l'alcool qui le précipite d'une dissolution aqueuse concentrée. Par la distillation sèche, il donne de l'ammoniaque, qu'il est plus facile de remarquer, si on y a ajouté un petit morceau de potasse caustique. Il donne, avec les alcalis, des sels syrupeux. Le sel d'ammoniaque devient acide par l'évaporation. Le sel d'oxidule de fer est soluble, celui d'oxide de fer insoluble; mais le sel double d'oxide de fer et d'ammoniaque est soluble. Cet acide produit, avec les acétates neutre et basique de plomb, un précipité considérable blanc tirant sur le jaune, avec l'acétate de cuivre un précipité d'un jaune sale. Comme le putéanate de potasse ne donne pas de précipité avec ce dernier réactif, il paraît qu'il existe un sel double soluble. Le nitrate d'argent donne un précipité d'un brun-jaune sale, qui est soluble dans l'ammoniaque caustique. Cette découverte semblerait prouver qu'il existe plusieurs acides semblables, qui forment, comme les acides gras volatils, une classe à part.

---

(1) Kastner's Archiv. fur. Ch. und. Meteor. VIII. 399.

Bases végétales; leur contenu en ammoniaque.

Matteuci (1) a cherché à délier l'énigme que présentent les bases végétales, et qui consiste à déterminer jusqu'à quel point les 2 atomes d'azote qui se trouvent dans chacune de ces bases, y sont dans un tel état qu'on puisse considérer les propriétés basiques de ces bases comme dépendantes d'un double atome d'ammoniaque. Pour résoudre cette question, il eut recours à l'action décomposante de l'électricité. Il trouva que la narcotine, par exemple, qui ne possède pas de réaction alcaline, en prend une au pôle négatif, et qu'en opérant sur la morphine, il se dégagea assez d'ammoniaque pour former, avec l'oxide de cuivre, une dissolution bleue. Ces données laissent beaucoup à désirer. Cette idée mérite pourtant d'être poursuivie avec soin.

Action des chalogènes sur les bases végétales.

Blengini (2) a étudié l'action de l'iode et du brôme sur quelques bases végétales; mais cette question n'est pas encore éclaircie suffisamment, et mérite, sous un point de vue théorique, des expériences exactes. On sait que les halogènes ne se combinent pas avec les bases salifiables sans déplacement des parties constituantes. Le problême est donc de déterminer les lois de ces déplacements. *Blengini* tire de ses expériences le résultat que ses bases donnent lieu à la formation d'un oxacide et d'un hydracide de l'halogène, lesquels se combinent à la base végétale, qui n'est point décomposée. Je ferai sur ses expériences les remarques suivantes: 1°. Il n'a pas obtenu le sel qui eût dû être formé par l'oxacide; 2°. La salicine eût dû donner le même résultat. Ceci nous donne une idée peu avantageuse de l'exactitude d'observation avec laquelle ces expériences ont été conduites.

(1) Annales de Ch. et de Phys. LV. 317.
(2) Journ. de Ch. méd. X. 147.

Procédé pour déterminer la quantité de base salifiable contenue dans une plante.

Henry (1) a essayé l'emploi d'une dissolution de tannin d'une force connue pour déterminer la quantité de base végétale contenue, par exemple, dans l'écorce de quinquina. Il a trouvé par ces expériences que le précipité qui se forme contient 2 atomes de tannin pour 1 de base, et qu'on peut déterminer la valeur commerciale de cette écorce par la perte qu'éprouve une dissolution de tannin, avec laquelle on a précipité les bases végétales contenues dans l'extrait fait avec soin d'une quantité donnée de quinquina. Mais une particularité très curieuse qui mérite d'être remarquée, est qu'une dissolution de noix de galle dans l'eau, sans rien perdre de ses autres propriétés, cesse, au bout d'un certain temps, de précipiter une dissolution de quinquina. On doit donc préparer, pour chaque essai, une nouvelle dissolution ; car on ne peut se fier à une dissolution qui contient une quantité indéterminée de tannin ainsi modifiée. Cette nouvelle méthode, qui paraît être absolument inexacte, a été habillée, par son inventeur, du nom d'*alcaloïmétrie*.

Réactif pour la strychnine.

Artus (2) a donné le réactif suivant pour découvrir la strychnine dans les cas de médecine légale. Si l'on ajoute à une dissolution aqueuse d'un sel de strychnine du sulfocyanure de potassium, la liqueur se trouble, et le moindre mouvement suffit pour faire précipiter un sel insoluble en petites étoiles fines et blanches. Si l'on échauffe la liqueur jusqu'à +70, ce précipité se dissout, mais il se sépare de nouveau à +17,°5 en aiguilles nacrées. On peut, par cette méthode,

---

(1) Journ. de Pharm. XX. 429.
(2) Journ. f. prakt. Ch. III. 322.

trouver la strychnine dans une liqueur qui n'en contient que 1/375. *Artus* a fait plusieurs expériences pour retrouver ainsi la strychnine dans l'estomac d'animaux qui avaient été empoisonnés avec cette substance; elles ont très bien réussi.

Moyen de distinguer la brucine de la morphine.

Pelletier et *Couërbe* (1) ont remarqué que, par la décomposition d'un sel de brucine au moyen de la pile, il se forme au pôle positif la même couleur rouge que produit aussi l'acide nitrique. Comme la morphine donne la même réaction avec l'acide nitrique, mais que les sels soumis à l'action de l'électricité ne se colorent pas, cette propriété de la brucine peut servir à la distinguer de la morphine, lorsqu'on n'a que de petites quantités à analyser. La pile qui a servi pour ces expériences consistait en 80 paires.

Méthode pour préparer la codéine.

Merk (2) donne le méthode suivante, qui est très-facile, pour la préparation de la codéine. On traite la morphine précipitée avec le carbonate de soude, par de l'alcool (la force n'en est pas indiquée); on sature la dissolution aussi exactement que possible par l'acide sulfurique, distille l'alcool, et étend d'eau le résidu, qui contient encore des substances insolubles dans l'eau, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition n'occasione plus de précipité; on filtre et évapore à la consistance de sirop. On verse alors la dissolution dans un flacon spacieux, ajoute de l'éther et de la potasse caustique en léger excès, et secoue bien le tout ensemble. L'éther dissout la codéine et la dépose en cristaux par l'évaporation. On pourrait demander si cette codéine est pur de narcotine?

---

(1) Annal. de Ch. et de Ph. III. 320.
(2) Annal. des Pharm. XI. 279.

Solanine.

Buchner (1) a examiné le précipité que donne l'ammoniaque dans le jus de pomme de terre râpées. *Spazier* prétendait que ce précipité était de la solanine, mais plus tard on prouva qu'il consistait en majeure partie en phosphate d'ammoniaque et de magnésie. *Buchner* a trouvé qu'il contient en effet environ 2 pour cent de solanine, qu'il en a séparé en traitant le précipité par de l'eau aiguisée d'un peu d'acide acétique, en évaporant la dissolution obtenue, et traitant le résidu par l'alcool qui dissolvit une substance que *Buchner* a reconnu être de la solanine. Ainsi cette alcaloïde se trouve même dans les pommes de terre. *Otto* le découvrit aussi dans la tige de la même plante ; mais dans les deux cas elle s'y trouve en très-petite quantité.

Ménispermine et paraménispermine.

Pelletier et *Couërbe* (2) ont trouvé, dans la cosse des grains de *menispermum cocculus,* une nouvelle base végétale qu'ils ont nommée ménispermine. Après avoir épuisé par l'eau froide l'extrait alcoolique de ces cosses, on le traite par de l'eau chaude acidulée légèrement. La dissolution qu'on obtient est brune ; elle donne, avec les alcalis, un précipité brun, dont l'eau aiguisée d'un peu de vinaigre, enlève des substances moins colorées, laissant une masse d'une couleur brune foncée. Cette dissolution contient 3 bases salifiables, qui sont précipitées par les alcalis. Le précipité, qui est au commencement floconneux, devient bientôt pulvérulent. Comme il est très-difficile de séparer la cosse de la graine, *Pelletier* et *Couërbe* ont donné une méthode qui dispense de cette opération. On épuise les grains de cocculus pilés par de l'alcool bouillant de 0,833, dis-

---

(1) Buchner's Repertorium. XLVIII. 345.
(2) Annal. de Ch. et de Ph. LIV. 197.

tille la décoction pour gagner l'alcool, fait bouillir le résidu avec de l'eau, et filtre la dissolution encore bouillante. Elle contient de la picrotonine, qui se dépose en beaux cristaux, si l'on a la précaution d'ajouter, après la filtration, quelques gouttes d'acide. On traite la partie insoluble dans l'eau pure, par l'eau chaude acidulée, et opère sur la dissolution comme précédemment.

On secoue le précipité grenu avec un peu d'alcool froid, qui enlève une substance basique jaune, impossible à obtenir cristallisée, et qu'ils considèrent comme un mélange de ménispermine et d'une substance étrangère, tout-à-fait comme il a lieu pour la chinoïdine, mais qu'ils n'ont pas examiné davantage. L'éther sépare du résidu la ménispermine, et laisse un corps d'une consistance mucilagineuse, dissout dans l'alcool anhydre; ce dernier cristallise dans la dissolution évaporée à + 45; c'est la paraménispermine.

La ménispermine est blanche, opaque; elle cristallise en prismes tétragones, terminés par des pyramides à quatre faces, comme le cyanure de mercure. Elle n'a aucun goût et ne paraît pas être vénéneuse. Il paraît, autant du moins qu'on peut en juger par des données indirectes, qu'elle exerce, sur les couleurs végétales, une réaction alcaline. Elle se fond à + 120°, et est décomposée par la distillation sèche; elle est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud, et elle cristallise de ces dissolutions; elle se combine avec les acides étendus pour former des sels. L'acide sulfurique étendu se combine avec elle, sans exercer d'action décomposante; l'acide nitrique la convertit en une matière jaune et en acide oxalique. Le seul sel que ces chimistes aient préparé, est le sulfate qui, cristallisé en prismes minces, se fond à + 165, et ressemble alors à de la cire. (Comme de la cire fondue ne ressemble plus à de la cire à l'état solide, mais à tout autre liquide, on ne peut saisir l'idée des auteurs.) A une plus haute température, il devient brun et fait dégager du gaz hydrogène sulfuré. Le sel cristallisé contient en cent: 15 p. d'eau, 6,875 acide sulfurique, et 79,125 p. ménisper-

mine. Le poids atomique, calculé d'après cela, serait Me= 5695,00.

Les moyennes de 4 analyses, dont ils n'indiquent aucun détail, assignent à cette substance la composition suivante :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone......	71,80	18	72,31
Azote........	9,57	2	9,31
Hydrogène....	8,01	24	7,87
Oxigène......	10,53	2	10,52.

Le poids atomique, calculé d'après cette formule, serait = 1902,682, ou, assez exactement, 1/3 de celui qu'indique l'analyse du sulfate. Comme le nombre d'atomes d'azote contenus dans une base végétale, détermine généralement le poids de l'atome, ils prétendent que le sel analysé exerçait sur le papier de tournesol une réaction basique, et ils lui donnent la formule suivante : $Me^4SO^3 + 10H^2O$; mais il y a ici une faute de calcul; il doit y avoir : Me^3 au lieu de Me^4. On pourrait considérer cette erreur comme une faute d'impression, si le texte ne disait explicitement, que le sel contient 4 atomes de la base. Les chimistes n'ont fait aucun essai pour avoir un sel neutre ; ils ne disent pas un mot de la préparation du sel qu'ils ont analysé, s'ils ont employé un excès de base; bref, ce travail ne contient aucun détail qui puisse indiquer si ces analyses méritent ou non de la confiance, ce qui fait soupçonner qu'elles sont inexactes.

La paraménipermine a été nommée ainsi, à cause de sa composition, qui est la même que celle de la ménispermine, dont elle a aussi le même poids atomique ; elle cristallise en prismes à 4 pans rhomboédriques. Les cristaux se forment ordinairement sur les parois du vase, juste au-dessus de la dissolution. Elle est volatile, se fond à +250°, et commence bientôt après à se volatiliser sous forme d'une fumée blanche, qui se dépose sous forme de neige ; elle se sublime sans

décomposition, est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther. Le meilleur agent pour la dissoudre est l'alçool absolu, dans lequel elle se dissout en plus grande quantité à chaud qu'à froid. Elle se dissout aussi dans les acides étendus, mais sans les neutraliser et sans former de véritables combinaisons salines. *Pelletier* et *Couërbe* n'indiquent pas une seule expérience qui puisse nous autoriser à conclure que ce corps n'offre pas les mêmes particularités que la narcotine.

Althéine.

Régimbeau et *Vergnes* (1) ont retiré, chacun de son côté, de la racine d'althea, une base salifiable cristallisée, et tous les deux en suivant la méthode ordinaire de préparation de l'asparagine. Comme des expériences antérieures ont prouvé que la substance cristallisable tirée de l'extrait aqueux de la racine d'althea manifeste des propriëtés basiques, ces nouvelles données méritent l'attention des chimistes. Comme l'exactitude des recherches précédentes a été révoquée en doute par de très habiles chimistes, il est possible qu'il en soit de même pour les découvertes de *Régimbeau* et *Vergnes*. Je n'entrerai donc pas dans de plus grands détails, et je préfère les renvoyer à une époque où peut-être ces découvertes se trouveront confirmées.

Substances végétales indifférentes.

Composition du sucre, de l'amidon, de la gomme, etc., etc.

Liebig (1) a soumis à une critique scientifique la composition de différentes substances végétales, et il paraît être par-

(1) Pharm. cent. Bl. 1834. n° 27.
(2) Poggend. Annal. XXXI. 339.

venu à un résultat clair et satisfaisant. On sait qu'en ajoutant à une dissolution de sucre de canne, de la levure de bière, il ne se forme rien d'autre que de l'alcool et de l'acide carbonique, et que, pendant cette opération, de l'eau est séparée ou absorbée. Mais toutes les circonstances portent à croire que la composition du sucre ne peut pas être telle qu'un des élemens reste isolé pour former une autre combinaison. L'analyse du sucre de canne que j'ai faite il y a 22 ans, a prouvé que ce corps, à l'état cristallisé, c'est-à-dire combiné à 1 atome d'eau, était composé d'après la formule $12C+23H+11O$. D'après cette composition, le sucre aurait un atome d'hydrogène de plus que n'en renferment les produits de la fermentation. Des combinaisons accessoires devraient donc prendre naissance, dont toutefois l'expérience n'a pas confirmé la formation. Lorsque je fis mes expériences, l'analyse élémentaire était encore dans son enfance, et le seul moyen d'éviter la présence de l'eau hyroscopique dans la substance à analyser, était l'attention la plus minutieuse. Il est ainsi facile d'expliquer l'excès de 1/3 pour cent d'hydrogène que j'ai obtenu. C'est pourquoi *Liebig* a analysé le sucre de canne cristallisé, et les résultats de son analyse ont confirmé cette présomption. Voici les nombres qu'il a obtenus.

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone......	42,301	12	42,58
Hydrogène....	6,454	22	6,37
Oxigène......	51,501	11	51,05

Il est évident, d'après cela, que mon analyse a donné 1 atome d'hydrogène de trop. Puisque le sucre a cette composition, le phénomène de la fermentation est facile à expliquer, en admettant que le sucre, contenant déjà 1 atome d'eau, qu'il peut échanger contre une autre base, s'empare encore d'un atome de l'eau de dissolution; il en résulte sa décomposition en 4 atomes d'acide carbonique et 2 d'alcool,

l'atome de l'alcool étant pris égal à $C^4H^{12}O^2$, comme le tableau suivant nous l'explique.

1 atome de sucre anhydre........	12C+20H+10O
2 atomes d'eau.................	4H+ 2O
	12C+24H+12O
4 atomes d'acide carbonique......	4C+ 8O
2 atomes d'alcool...............	8C+24H+ 4O
	12C+24H+12O

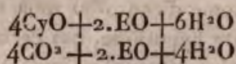
Liebig paraît disposer à envisager le sucre comme une espèce d'éther composé de 4 atomes d'acide carbonique, 2 atomes d'éther et 1 atome d'eau. J'ai déjà exprimé plus haut mon opinion sur cette hypothèse, qui certainement n'est pas appuyée par la réaction, étrangère aux éthers, que le sucre possède, de se combiner aux bases. Des recherches antérieures sur les produits de la fermentation ont prouvé que le sucre fournit à peu près la moitié de son poids d'acide carbonique, et environ la même quantité d'alcool. *Liebig* a montré que le sucre donne par l'addition d'un atome d'eau (5,025 pour cent), 51,298 pour cent, d'acide carbonique, et 53,727 d'alcool. Les analyses du sucre de raisin de *De Saussure* et de *Prout*, qui s'accordent assez bien, ne peuvent pourtant pas nous fournir une base assurée, pour en dévirer une formule de composition. Or, *Liebig* a poursuivi cet objet d'une manière qui lève tous les doutes. Le tableau suivant montre la composition du sucre de raisin:

	De Saussure.	*Prout.*	Atomes.	Calcul.
Carbone....	36,71	36,36	12	36,80
Hydrogène..	6,78	7,09	28	7,01
Oxigène....	56,51	56,56	14	56,19

Il résulte de cette composition 1° qu'il se produit par la fermentation, 4 atomes d'acide carbonique, 2 atomes d'alcool et 2 atomes d'eau; savoir :

4 atomes d'acide carbonique.....	$4C + 8O$
2 atomes d'alcool..............	$8C + 24H + 4O$
2 atomes d'eau................	$4H + 2O$
	$12C + 28H + 14O$

2° que lorsqu'on convertit le sucre du canne en sucre de raisin, au moyen de l'acide sulfurique, 3 atomes d'eau s'incorporent à lui, comme il est facile à concevoir. *Liebig* observe que l'éther cyanique découvert par *Wöhler,* et par lui, est un sucre raisin dans lequel l'acide carbonique est remplacé par l'acide cyanique, comme le montrent les deux formules mises en regard :



$$4CyO + 2.EO + 6H^2O$$
$$4CO^2 + 2.EO + 4H^2O$$

Amidon.

En appliquant les mêmes vues à l'amidon, il est évident que la formule que j'ai calculée sur mon analyse ne correspond pas à une transformation exacte en sucre de raisin, que l'expérience a pourtant démontrée. Pour déterminer ces nombres relatifs d'atomes, je n'ai eu d'autre point de départ que la combinaison que forme l'amidon avec l'oxide de plomb. La difficulté d'obtenir des combinaisons si peu stables à un degré de saturation déterminée, est encore augmentée de ce que, dans mes expériences, la capacité de la saturation n'a été trouvée égale qu'à 1/18 de la quantité d'oxigène de l'amidon. Cette erreur de 1/18 au lieu de 1/20, n'indique pas une faute considérable dans l'analyse, ou la présence dans le corps analysé d'une quantité notable de substance étrangère. En admettant qu'une telle erreur ait été commise, le nombre relatif des atomes devient tout autre. Le mode de préparation de la combinaison de plomb ayant lui-même prouvé que ce dernier était un amilate acide, si j'ose ainsi m'exprimer, j'envisageai l'amidon comme composé de $C^7H^{13}O^6$, ou aussi du triple de ces atomes. *Liebig* a renversé

ces résultats de manière à les mettre en accordance avec les vues que nous venons d'exprimer.

	Berzélius.	Atomes.	Calcul.
Carbone...........	44,250	12	44,91
Hydrogène.........	6,674	20	6,11
Oxigène...........	49,076	10	48,98.

Le poids atomique =2012,38. Il en résulte que l'amidon est isomérique avec le sucre anhydre, dont il possède la capacité de saturation, et que, par conséquent, la combinaison que j'ai examinée était un biamilate d'oxide de plomb. D'après l'analyse de l'iodure d'amidon de *Lassaigne*, cette combinaison consiste en 41,79 parties d'iode, et 58,21 d'amidon, ce qui équivaut à 1 atome double d'iode combiné à 2200 d'amidon, quantité qui ne s'écarte pas considérablement du poids atomique donné plus haut. Il en résulte en outre que la conversion de l'amidon en sucre de raisin, consiste en une assimilation de 4 atomes d'eau. *Liebig* remarque à ce sujet que l'acide lactique possède la même composition que l'amidon; seulement 2 atomes d'acide sont égales à 1 atome d'amidon.

Gomme.

Si nous admettons que dans les recherches sur la combinaison de la gomme avec l'oxide de plomb, cette gomme n'avait pas été exactement saturée, mais que sa capacité de saturation était 1/12 au lieu de 1/11 de son oxigène, c'est-à-dire 4,64 au lieu de 4,45, comme les expériences l'indiquent, nous avons, pour la gomme, la composition suivante:

	Berzélius (1).	Atomes.	Calcul.
Carbone...........	42,682	12	42,58
Hydrogène.........	6,374	22	6,37
Oxigène...........	50,944	11	51,05.

(1) Au lieu de donner les nombres de *Liebig* calculés d'après des données plus anciennes, je prends ceux qui sont indiqués dans l'édition française de mon Traité de Chimie, T. V, p. 220.

s'écoule et se dissout facilement dans l'eau. Ces chimistes ont trouvé que les grains d'amidon consistent en une couche extrêmement mince, formant 1/2 pour cent de leur poids et sur laquelle l'eau agit avec moins de facilité, et d'une substance amidonnée proprement dite, qui y est renfermée et qu'ils nomment amidone. Cette dernière est douée de la propriété de se gonfler par l'action de l'eau; elle crève alors les téguments minces qui l'enveloppent, et si l'eau est chaude, ces derniers s'enflent de façon à absorber toute l'eau : c'est ce qui constitue le passage de l'amidon en empois. Si on emploie 100 parties d'eau pour 1 d'amidon, il est possible de recueillir sur un filtre les téguments déchirés. L'hypothèse de *Guérin-Varry* que l'amidon est composé d'amidon soluble, d'amidon tégumentaire et d'amidine, est contredite par les faits précédents, l'amidin soluble étant une partie de l'amidon devenue soluble pendant l'opération et transformée en gomme d'amidon (1).

Du reste, ils ont observé que presque tous les amidons contiennent une portion d'une huile désagréable, huile de pommes de terre (*fusilöl* des Allemands), séparable par l'alcool. Le sucre produit de l'amidon par la diastase, ne cristallise pas comme celui préparé au moyen des acides; il représente donc la matière mucoso-saccharine des anciens chimistes, ou la mélasse.

Fritsche (2) a fait des recherches excellentes sur l'amidon. Il a examiné au microscope les grains d'amidon de plusieurs plantes, et en a décrit la forme intérieure et extérieure. Ces expériences ont encore prouvé que les données de *Raspail* n'étaient pas fondées. *Fritsche* a trouvé que les grains d'amidon formaient une masse homogène, et déposée en cou-

---

(1) Il est vrai que *Guérin-Varry* a répondu à cette objection (Annales de Ch. et de Phys. vol. LVII. 108); mais sa réplique ne contient aucun fait nouveau; ce n'est qu'une guerre de mots qui, je crois, ne vaut pas la peine d'être mentionnée.

(2) Poggend. Annal. XXXII. 129.

recherches sur la quantité d'eau, et la capacité de saturation du sucre de lait sont nécessaires pour décider la question.

Mannite.

Liebig a de même analysé la mannite; ce corps ne perdit rien par la fusion à quelques degrés au-dessus de 100°; il se prit, par le refroidissement, en une masse cristalline; sa composition fut trouvée :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone........	39,8532	6	40,0228
Hydrogène......	7,7142	14	7,6234
Oxigène........	52,5480	6	52,3537.

Payen (1) indique que la raçine du céleri-rave, contient une quantité si considérable de mannite, qu'elle peut servir à la préparation de cette substance avec plus d'avantage que la manne elle-même. A cet effet, on râpe et presse les racines, fait bouillir le jus obtenu pour le clarifier, l'albumine se coagulant, et on évapore la liqueur à consistance de sirop. Ce sirop, abandonné à lui-même, dans un endroit frais, se prend en une masse de cristaux rayonnés, qu'on purifie de l'eau-mère par la pression et des cristallisations réitérées. Le jus contient, selon *Payen*, jusqu'à 7/100 de mannite.

Payen (2) et *Persoz* ont publié la suite de leurs recherches sur l'amidon. Ils ont eu pour but de vérifier les vues erronées répandues par les travaux antérieurs de *Raspail* et de *Guérin-Varry*. Ils ont démontré ce que, dans plusieurs Annuaires précédents j'ai eu souvent occasion de répéter à propos de certains travaux superficiels sur l'amidon, que l'amidon ne se compose pas de globules, renfermant une substance liquide, qui, mise en liberté par la rupture de l'enveloppe,

---

(1) Annal. de Ch. et de Ph. LV. 291.
(2) Ibid. LVI. 337.

prendre le nom de sinistrine, comme pendant de la dextrine. Dans les sciences chacun aime à se distinguer; mais quand on n'a rien de mieux à offrir que des changements inutiles de noms, la science n'a pas grande obligation de tels cadeaux.

Gomme arabique et gomme du Sénégal.

Herberger (1) s'est occupé d'un examen comparatif de la gomme arabique et de la gomme du Sénégal; les principales différences qu'il ait trouvées entre elles sont celles-ci : La première forme, avec un poids égal d'eau, une liqueur syrupeuse et filante ; au contraire, 100 parties d'eau et 72 parties de gomme du Sénégal donnent une dissolution beaucoup plus mucilagineuse, à peine liquide, et 76 parties de gomme donnent une véritable gelée. La gomme arabique peut incorporer avec l'eau 6 fois, et la gomme du Sénégal, jusqu'à 10 fois son poids d'huile d'olive. Mais la différence caractéristique est la réaction que donne le sulfate d'oxide de fer; une dissolution de gomme arabique se trouble légèrement, mais la gomme du Sénégal forme une gelée jaune d'ocre. Les expériences n'indiquent pas si ces différences consistent dans une hétérogénéité de la masse de la gomme, ou si dans la gomme de Sénégal, elles dépendent d'une souillure de bassorine, de mucus végétal, ou d'autres substances semblables.

Polénine.

Fritsche (2) a fait sur le pollen les mêmes expériences que sur l'amidon. Il a trouvé que la substance que, dans la chimie végétale, nous désignons par le nom de pollénine, doit sortir de la classe des substances végétales, définies, pour entrer dans la physiologie végétale, par la raison que ce corps est un organe composé de plusieurs substances végétales, insolubles dans les réactifs ordinaires, et qu'il n'a pu parvenir à isoler.

---

(1) Pharm. Centralbl. 1834. n° 13. p. 193.
(2) Poggend. Annal. XXXII. 481.

Le pollen est entouré de 2, quelquefois 3 pellicules. La pellicule extérieure est brunie par l'iode, mais celle qui est la plus intérieure n'en n'est pas colorée. La pellicule extérieure résiste à l'influence des réactifs, par exemple, de l'acide sulfurique concentré qui agit à peine sur elle. La masse intérieure des pellicules se compose 1° d'un mucilage qui paraît y être renfermé dans un état demi-liquide, se gonfle dans l'eau, et quand il s'y trouve divisé, est coagulé par les acides et bruni par l'iode; 2° d'un corps oléagineux, divisé en gouttelettes dans toute la masse mucilagineuse; 3° de petits grains d'amidon qui bleuissent par l'iode. L'acide sulfurique étendu fait éclater les pellicules. Le pollen n'est pas altéré par l'eau, l'alcool et l'éther bouillants; mais les deux derniers agents extraient, des téguments intérieurs, un peu de matière grasse. Lorsqu'on fait bouillir le pollen avec de la potasse caustique étendue, il semblerait que le contenu des pellicules fût épuisé; mais si l'on dessèche ensuite la partie indissoute, on peut se convaincre que le pollen s'était seulement gonflé, et que les pellicules renferment encore la majeure partie de ce qu'elles contenaient avant.

Albumine végétale.

Lassaigne (1) a montré que l'albumine végétale (d'amandes douces), soumise à l'action décomposante de la pile, se dépose au pôle positif à l'état coagulé, mais s'opalise aussi au pôle négatif comme l'albumine animale.

Huiles volatiles.

Analyse de différentes huiles; huile de rose.

Blanchet (2) a continué, sur la composition des huiles es-

---

(1) Journ. de Ch. médicale. X. 680.
(2) Poggend. Ann. XXXIII. 53.

sentielles, les recherches dont j'ai déjà parlé dans les Annuaires précédents. Il a trouvé l'huile de rose composée de 75,11 de carbone, 12,13 d'hydrogène, et 12,76 d'oxigène. Cette analyse s'écarte beaucoup de celles de *De Saussure* et de *Gabel*; mais la discordance repose assurément plutôt dans un contenu inégal de stéaroptène, que dans une faute d'analyse. L'huile analysée par *Blanchet* contenait à peu près la moitié de son poids de stéaroptène, qu'il a également analysé, et pour lequel il a obtenu le même résultat que *De Saussure*; savoir : la formule CH^2, c'est-à-dire la même composition que le gaz oléfiant et la paraffine. Le stéaroptène se précipite lorsqu'on ajoute à l'huile trois fois son poids d'alcool à 0,85. On dissout le précipité dans l'éther et en sépare de nouveau le stéaroptène par l'alcool, et lave, par l'alcool, jusqu'à ce qu'il ait perdu entièrement l'odeur d'huile de rose. Il se fond à + 35° (1), se solidifie, à + 34, est d'une apparence beurrée à + 25, bout entre + 280 et + 300°, et répand alors une odeur d'huile bouillante.

Huile de Copahu.

L'huile de Copahu fut préparée en faisant distiller, avec de l'eau, un baume légèrement jaunâtre, mais clair (l'huile et l'eau passent dans la proportion de 1 : 32). On rectifie ensuite et sépare l'eau par le chlorure de calcium. L'huile est

(1) *Herberger* rapporte d'un stéaroptène de rose, qu'il a examiné, qu'il cristallise en feuillets translucides, à 6 ou 8 pans, qu'il se fond à + 15° et se sublime ensuite en cristaux confus, laissant un léger résidu de charbon. De plus il se dissout dans 480 à 490 parties d'alcool de 0,80 à + 15°, et en plus grande quantité encore dans l'alcool anhydre. L'éther et les huiles essentielles le dissolvent également. Le chlore précipite dans de la dissolution alcoolique une substance blanche. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, qui le colore en brun. L'acide nitrique le dissout difficilement, mais l'acide hydrochlorique est sans action sur lui; il se dissout de même dans l'acide acétique, mais non dans l'ammoniaque. La potasse et la soude en dissolvent un peu, et les acides le précipitent de ces dissolutions.

incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique et douceâtre, ne rougit pas le papier de tournesol; sa densité est 0,8784 à + 22°; elle bout à + 245°, se dissout dans 25 à 30 p. d'alcool de 0,85, se mélange en toutes proportions avec l'alcool anhydre et l'éther absolu, mais à peine avec la moitié de son poids d'éther ordinaire. Elle est sans action sur le potassium, dissout l'iode sans détonnation, est décomposée par l'acide nitrique de 1,32, à l'aide de la chaleur, et forme une substance résineuse. Sans l'influence de la chaleur, elle détonne avec l'acide nitrique fumant, rougit l'acide sulfurique, absorbe le chlore avec une grande avidité, et se transforme alors en un corps cristallin d'abord jaune, puis bleu et enfin vert. La composition de cette huile se trouve être exactement la même que celle de la térébenthine et l'huile de citron, savoir: 88,46 de carbone et 11,54 d'hydrogène.

L'huile de Copahu se combine avec l'acide hydrochlorique. Celle dont *Blanchet* s'est servi pour cette expérience, avait été préparée en faisant distiller du baume sans eau, mais elle paraissait entièrement semblable à celle obtenue par la distillation avec l'eau. Après en avoir entièrement séparé l'eau par le chlorure de calcium, il fit passer à travers du gaz acide hydrochlorique, que l'huile absorba, formant avec lui une combinaison cristalline, avec dégagement de chaleur, et en se colorant en brun. On sépare, avec du papier joseph, l'huile inaltérée, dissout ensuite les cristaux dans l'éther, précipite par l'alcool de 0,85, et lave le précipité avec de l'alcool de la même forme. Ce corps, qu'il a nommé hydrochlorate d'huile de Copahu, ressemble, par son apparence, au chlorate de potasse; il est sans odeur, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, mais un peu soluble dans l'alcool chaud, se fond facilement et se ressolidifie à + 54; à + 185; il se décompose sans se sublimer. Il n'est pas altéré à froid par l'acide sulfurique fumant; mais en est dissout à chaud, en dégageant le gaz hydrochlorique. Par le refroidissement, la partie non décomposée se dépose en cristaux. L'acide nitrique ne le décompose qu'à chaud; mais la dissolution alcoolique est décomposée par

Huile de cannelle.

L'huile de cannelle de Ceylan, obtenue par la distillation de l'écorce de cannelle avec de l'eau salée, est un composé de deux huiles de différentes densités. Celle qu'on obtient dans le commerce est un mélange des deux; elle a alors une densité de 1,008 à +25°. Elle bout à +22° et consiste en 81,44 carbone, 7,68 hydrogène et 10,88 oxigène.

L'une des huiles se combine à la barite, et forme avec elle une combinaison soluble, mais, avec la chaux, une combinaison insoluble, dont on peut séparer l'huile par les acides.

Dumas et *Péligot* (1) ont étudié plus en détail l'huile de cannelle, mais nous ne possédons de leur travail qu'un extrait très-incomplet. Il y a dans le commerce deux espèces d'huile de cannelle, l'une de Chine, d'une couleur rouge foncée, possédant une odeur de punaise; c'est pourquoi elle n'a que peu de valeur; elle ne coûte guère que 36 à 40 francs la livre, tandis qu'on donne déjà, pour une once d'huile de Ceylan, de 30 à 40 francs. Cette dernière n'est pourtant pas parfaitement pure. *Dumas* et *Péligot* essayèrent donc de se préparer eux-mêmes l'huile pure, en distillant l'écorce de cannelle avec une solution de sel marin, ce qui leur revint très-cher. Il faut faire la distillation avec une dissolution tout-à-fait concentrée de sel marin, à l'aide d'un feu vif. Il passa une eau laiteuse, qui déposa peu à peu l'huile; cette dernière fut rectifiée par le chlorure de calcium, et considérée ensuite comme pure.

Dans cet état, cette huile possède la propriété de se combiner aussi bien avec les acides qu'avec les bases, et de former avec eux des combinaisons cristallisables dont celle avec les bases la rapproche davantage de la classe des acides. Comme l'huile de cannelle possède la propriété de former un sel de potasse quand on la chauffe avec de l'hydrate de po-

---

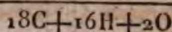
(1) L'Instit. 2e année, n° 66.

tasse, avec dégagement de gaz hydrogène, de même que l'huile d'amandes amères, ces chimistes croient pouvoir considérer cette combinaison comme formée d'hydrogène et d'un radical qu'ils nomment par analogie au benzoyle, *cinnamyle;* mais avec ces rapports ne peuvent s'accorder les propriétés basiques de l'huile. La composition de l'huile de cannelle est la suivante :

	Analyse.		Atomes.	Calcul.
Carbone	81,8	81,3	18	82,1
Hydrogène...	6,4	6,1	16	5,9
Oxigène......	11,8	12,6	2	12,0

Ces chimistes remarquent que, suivant cette formule, on peut considérer l'huile de cannelle comme une combinaison de

1 atome benzoyle	$14C+10H+2O$
et 1 atome radical de l'acide acétique	$4C+6H$



$$18C+16H+2O$$

ce qui doit expliquer la formation de l'acide benzoïque qui, comme nous allons le voir plus tard, est produit en différentes occasions. Lorsqu'on verse de l'acide nitrique sur l'huile de cannelle du commerce, tant sur celle de Chine que sur celle de Ceylan, et qu'on agite le mélange, ces deux corps se réunissent peu à peu et se transforment en une combinaison cristallisant en longs prismes transparents et obliques, à base rhombe. Une partie de l'huile n'entre pas dans la combinaison; on l'en sépare au moyen de papier à filtrer, mais il faut éviter l'accès de l'eau. La combustion de cette combinaison avec l'oxide de cuivre a donné 1 atome d'huile de cannelle, 1 atome d'acide nitrique et 1 atome d'eau équivalent à $C^{18}H^{16}O^{2}+MO^{5}+H^{2}O$.

L'eau et l'humidité de l'air décomposent cette combinaison en séparant l'huile, qui, ainsi devenue libre, cristallise aussitôt.

L'acide hydrochlorique se combine également avec l'huile de cannelle, lorsqu'on fait passer un courant de gaz hydrochlorique à travers celle-ci. La masse saturée d'acide hydrochlo-

rique est solide et verte; elle correspond à la formule $C^{18}H^{16}O^{2}+Cl^{2}H^{2}$.

L'huile de cannelle se combine avec le gaz ammoniaque, en un corps sec et solide, inaltérable à l'air, et facile à pulvériser, dont la composition est $C^{18}H^{16}O^{2}+N^{2}H^{6}$. Ils ne décrivent pas d'autres combinaisons de cette huile avec les bases.

Lorsqu'on conserve l'huile de cannelle pendant long-temps, elle dépose des cristaux qui réagissent acide, et ont une si grande analogie avec l'acide benzoïque, qu'on les a confondus avec lui. Ils se dissolvent dans l'eau bouillante et s'en déposent, par le refroidissement, en lamelles incolores. Ces cristaux constituent un acide particulier, qu'ils ont nommé *acide cinnamique;* dans les cristaux l'acide est combiné à de l'eau.

L'analyse a donné la formule $C^{18}H^{14}O^{3}$. Il est facile de concevoir que cet acide est produit par l'oxidation, aux dépens de l'oxigène de l'air; car si l'huile est composée d'après la formule $C^{18}H^{16}O^{2}$, l'acide hydraté cristallisé est égal à $C^{18}H^{16}O^{4}$. Si l'huile de cannelle est un hydrate de cinnamyle, savoir : $C^{18}H^{14}O^{2}+{}^{2}H$, il est évident qu'alors le cinnamyle forme l'acide en s'emparant d'un atome d'oxigène, et que les deux atomes d'hydrogène forment de l'eau. Lorsque l'huile de cannelle est humide, cet acide se forme plus rapidement; elle absorbe de l'oxigène sans former de produit accessoire. Des substances oxigénantes plus fortes, comme, par exemple, l'acide nitrique bouillant ou le chlorure de chaux, favorisent encore davantage l'oxidation, de manière qu'il se forme 4 atomes d'acide carbonique en même temps que 2 atomes d'eau, et qu'il reste $C^{14}H^{10}$ combinés à 3 atomes d'oxigène et 1 atome d'eau, ou 1 atome de chaux. En un mot, on obtient, dans le premier cas, de l'acide benzoïque cristallisé, et dans le dernier, du benzoate de chaux. D'après ces chimistes, il doit s'y former aussi de l'acide formique,

Si de 1 atome d'acide cinnamique.	$18C+16H+4O$
on obtient 1 atome d'acide benzoïque.	$14C+12H+4O$
il reste.................	$4C+4H$

qui, avec 6 atomes d'oxigène, forment 2 atomes d'acide formique. En effet, la liqueur obtenue, mêlée et chauffée avec du nitrate d'argent, avait la propriété de précipiter l'argent métallique.

De même l'huile de cannelle se combine avec le chlore, et lorsqu'on l'en sature, elle produit une substance qui se sublime en longues aiguilles blanches; il se forme de l'acide hydrochlorique. Ce corps nouveau est nommé par les auteurs *chlorocinnore;* il se compose de $C^{18}H^{8}Cl^{8}O^{2}$. Il forme donc une huile de cannelle dans laquelle la moitié de l'hydrogène est substitué par un nombre égal d'atomes de chlore. Une combinaison liquide avec le chlore se forme, à ce qu'ils prétendent, avant la combinaison solide; mais elle n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté.

Stéaroptène d'huile de jasmin.

Herberger (1) a observé que l'huile de jasmin, refroidie jusqu'à $+7°$, dépose un stéaroptène cristallisé, soit en forme de lamelles, soit en masses grenues et tarqueuses, surnageant à la surface de l'eau, fusibles à $+10$, d'une odeur agréable et d'une saveur camphorée. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles. Il n'oxide pas le potassium, dissout l'iode en grande quantité, et forme avec lui une liqueur, d'abord brune et ensuite verte, qui se laisse distiller facilement et laisse un léger résidu. L'acide sulfurique le dissout en partie et sépare une substance jaune rougeâtre, semblable à la cire, que l'on peut blanchir par la potasse. Il se combine avec l'acide nitrique en se liquéfiant d'abord et se dissolvant ensuite sans décomposition apparente. L'acide hydrochlorique laisse aussi une substance semblable à la cire, qui s'agglomère dans l'acide acétique et l'ammoniaque, sans *s'y dissoudre* visiblement. Le

---

(1) Buchner's Répert. XLVIII. 108.

même effet se présente avec des dissolutions étendues de potasse caustique et de carbonate, mais il s'en dissout une légère quantité.

Stéaroptène d'huile de girofle.

Bonastre (1) a décrit une substance cristalline, qui se forme après quelque temps, dans de l'eau distillée et saturée d'huile de girofle. Cette substance n'est pas la cariophyline, et a été nommée *eugénine* de *eugenia cariophilata*. Elle cristallise en paillettes minces, blanches et transparentes, de la largeur de quelques pouces, qui jaunissent avec le temps. Elle sent faiblement l'huile et a peu de saveur. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'acide nitrique la colore en rouge de sang, de même que l'huile de girofle, ce qui la distingue de la caryophilline, sur laquelle l'acide nitrique n'exerce pas cette réaction. J'ai indiqué, dans l'Annuaire précédent, l'analyse qu'a fait *Dumas* de cette substance, sans pouvoir signaler ses propriétés et donner son nom, qui était encore inconnu. *Bonastre* a trouvé que cette huile, au lieu d'être une combinaison de 1 atome d'huile de girofle avec 1 ou 2 atomes d'eau, comme le sont les autres huiles exposées à l'action de l'eau, elle avait perdu 1 atome d'eau.

Huile de térébenthine distillée avec de l'acide sulfurique.

Boutigny (2) a distillé ensemble parties égales d'acide sulfurique et de térébenthine. Dans le ballon se condensèrent, sans se mêler, deux liquides, dont le plus pesant était incolore et avait une forte odeur d'acide sulfureux. Après que cet acide eut été éloigné par la chaux et l'eau, le résidu répandit une odeur insupportable. La liqueur, plus légère, était jaune, et contenait de l'acide sulfurique libre, séparable par le carbo-

(1) Journ. de Pharm. XX. 565.
(2) Journ. de Chimie méd. X. 385.

nate de potasse. Ce traitement la rendit neutre, et la substance prit une odeur particulière semblable à celle du thym. Les réactifs ordinaires étaient sans action sur elle. La cornue contenait une matière goudronneuse noire, renfermant de l'acide sulfurique séparable par l'eau. La masse épaisse se dissolvait dans l'alcool anhydre, en laissant une partie insoluble noire. L'une et l'autre contenait du soufre et donnait, par la distillation de l'hydrogène sulfuré, du soufre et une huile volatile, sur laquelle le potassium était sans action; ces réactions méritent d'être soumises à un nouvel examen.

Huile de pommes de terre (*Fuselöl*).

Dumas (1) a étudié l'huile de pommes de terre. Il l'avait recueilli à l'état brut dans la distillerie de *Dubrunfaut*. Elle était d'une couleur brune jaune, intense, et d'une odeur fort désagréable, qui, respirée pendant quelque temps, excitait des nausées et des maux de tête. Distillée de nouveau avec de la potasse ordinaire, cette huile perdit son odeur repoussante, et en prit une plus agréable d'éther malique ou nitreux. Elle contenait beaucoup d'alcool séparable par la distillation. La première portion était simplement de l'alcool hydraté, ensuite il passa un mélange d'huile et d'alcool, dont on pouvait séparer ce dernier par une nouvelle rectification; enfin il resta une huile dont le point d'ébullition était entre + 130 et 132. Cette dernière fut recueillie comme huile de pommes de terre (*Fuselöl*). Elle fut distillée de nouveau, pour la purifier parfaitement d'alcool, et avait alors les propriétés suivantes : c'était un liquide clair et incolore, d'une odeur nauséabonde particulière. A l'état gazeux sa densité était de 3,147 à 0°, et 0,760 de pression. Voici quelle en est sa composition :

(1) Annal. de Ch. et de Phys. LVI. 314.

	Analyse.		Atomes.	Calcul.
Carbone	69,3	68,6	5	68,6
Hydrogène ...	13,6	13,6	12	13,4
Oxigène	17,1	17,8	1	18,0.

Quand on compare cette composition $C^5H^{12}O$, à la densité des parties à l'état gazeux, on obtient 6,1442, dont la moitié équivaut à 3,0721; c'est là la seule circonstance qui contrôle en quelque sorte la proportion des atomes des élémens calculés de l'analyse. Je dois pourtant faire observer que ce contrôle ne peut pas servir de preuve, parce que si l'atome de l'huile pesait 4 fois autant, ce que l'on ignore, 1 ou plusieurs atomes de carbone ou d'hydrogène seraient changés, sans que la différence de la densité trouvée par l'expérience devienne plus grande que celle que *Dumas* a observé.

Cristaux qui se produisent dans les huiles de térébenthine d'ocymum basilicum, et de cardamomum minus.

Dumas et *Péligot* (1) ont examiné plusieurs dépôts cristallins, formés dans des vases, contenant des huiles volatiles, telles que les huiles d'ocymum basilicum, de cardamomum minus, et de térébenthine; non-seulement ils ne leur ont pas trouvé la même composition, mais aussi d'autres propriétés extérieures et une forme cristalline différente, savoir : leurs analyses ont donné :

	Térében.	Cardam.	Basil.	At.	Calcul.
Carbone....	63,8	63,8	64,1	10	63,6
Hydrogène.	11,4	11,5	11,4	22	11,4
Oxigène...	24,8	24,7	24,6	3	25,0.

(1) Annal. de Ch. et de Ph. LVII. 334.

Dumas établit la formule rationelle $C^{10}H^{16} + 3H^2O$. Ainsi ces huiles contiennent 1 atome d'eau de plus que *Blanchet* et *Sell* n'en ont trouvé dans la masse cristallisée obtenue de l'huile de térébenthine. La formule que ces chimistes ont trouvée pour ce dernier corps est $C^{10}H^{16} + 2H^2O$.

Produit des plantes en huiles volatiles.

Raybaud (1), l'un des plus habiles parfumeurs de Paris, a communiqué une liste de 207 plantes différentes ou parties de plantes qu'il a fait distiller, dans l'intention de déterminer la quantité des produits. Il a en outre indiqué tant la qualité des plantes que celle des produits et le temps employé pour la distillation. Un anonyme (2) a fourni une liste de 10 huiles qui se rencontrent le plus généralement, et déterminé la quantité qu'on en reçoit d'une certaine quantité de plantes. Enfin *Bley* (3) a communiqué une liste semblable *de* 26 *huiles*. Je me réfère aux mémoires eux-mêmes.

Résines.

Examen de la composition de quelques résines.

H. Rose (4) a étudié les résines de Copahu et de térébenthine, et leurs combinaisons avec les bases salifiables. Il a obtenu le résultat intéressant, que ces deux résines sont isomériques. On sait que *Blanchet* et *Sell* avaient trouvé que la colophane ou résine de térébenthine pouvait être envisagée comme composée de 1 atome d'huile de térébenthine et 1 atome d'oxigène $= C^{10}H^{16} + O$. C'est ainsi que *Rose* trouva la même composition pour la résine cristallisée de Copahu,

(1) Journ. de Pharm. XX. 437.
(2) Pharm. Centr. Blate. 1834, nº 27. p. 432.
(3) Ibid. nº 49, 779; Buchn. Répert. XLVIII. 92.
(4) Poggend. Annal. XXXIII. 33.

que *Schweitzer* a préparé le premier, pour le sel cristallisé de la térébenthine (l'acide silvinique d'*Unverdorben*), et enfin pour la résine non cristallisable du même (l'acide pirique). Toutes ces résines ont la propriété de se combiner aux bases et de donner, avec l'alcool, une dissolution qui n'est point précipitée par une solution alcoolique de nitrate d'argent. Mais les dissolutions de leurs combinaisons avec les alcalis donnent, avec ce réactif, un précipité, qui est cristallin pour la résine de Copahu et l'acide silvinique, mais qui se noircit à la lumière, et peut être fondu comme une résine. La dissolution de cette résine dans l'alcool, est précipitée par une dissolution alcoolique d'acétate neutre de plomb; et, par double décomposition, en mettant en contact du chlorure de calcium et une combinaison de cette résine avec un alcali, on peut se procurer une combinaison de chaux insoluble. Dans toutes ces combinaisons, l'oxigène de la base est à celui de la résine comme 1 : 4; il s'ensuit donc que le poids atomique de la résine est 4 fois plus grand que celui indiqué par la formule précédente. Je ne dois pourtant pas oublier de faire remarquer ici, que nous prenons à tort $C^{10}H^{16}$ pour l'atome de l'huile de térébenthine. Il est certain que ce nombre représente la quantité qui se combine à un atome simple de chlore, mais c'est l'atome double qui sert d'équivalent à 1 atome de la plupart des corps. Il s'ensuit que l'huile de térébenthine est composée ainsi $C^{20}H^{32}$, et son oxide représenté par la formule $C^{20}H^{32}+2O$. Si nous considérons maintenant ces combinaisons comme des birésinates (car nous savons que les acides faibles, l'acide borique, par exemple, se saturent plutôt d'après ces proportions que d'après d'autres), les anomalies apparentes disparaissent, et la résine est l'oxide de l'huile, mais non d'un radical polymérique.

Résine cristallisée d'élemi.

Rose a encore étudié deux autres résines, mais non acides, les résines cristallisées d'élemi et d'euphorbium. On les ob-

tient en traitant la résine d'abord par l'alcool froid, faisant ensuite bouillir le résidu avec de l'alcool, et abandonnant à l'évaporation libre cette dernière dissolution, qui donne des cristaux de résine. L'élemi donne des cristaux beaucoup plus blancs, plus purs et en plus grande quantité que l'euphorbium. Elles ne sont ni l'une ni l'autre électronégatives, et ne peuvent pas se combiner avec les bases. *Rose* les a trouvées composées ainsi :

	Résine de			
	Elemi.	Euphorbium.	At.	Calcul.
Carbone.....	82,85—83,25	81,70	20	83,61.
Hydrogène..	11,24—11,34	11,36	32	10,91
Oxigène....	5,91— 5,41	6,94	1	5,47

Rose pense que les deux résines ont la même composition, et que les différences dans l'analyse proviennent d'impuretés contenues dans la résine d'euphorbium. L'analyse de la résine d'élemi s'accorde bien avec le calcul, savoir : $C^{20}H^{32} + O$, et elle représente ainsi le premier degré d'oxidation d'une huile isomérique avec l'huile de térébenthine. Ces rapprochemens sont très-intéressans.

Vernis de Pastò.

Boussingault (1) a décrit et analysé une résine, que les Indiens de Pastò employent pour vernisser le bois, afin de le rendre imperméable à l'eau. L'origine de cette racine, qui vient par trafic de Macao à Pastò, est inconnue. Elle est verte, et chauffée, elle devient tendre et élastique comme le gluten. On peut l'étendre en couches minces, qu'on peut aussitôt appliquer et fixer sur le bois. Au commencement la résine est

(1) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 216.

molle et les couches peuvent être enlevées; mais elles se durcissent bientôt, se collent fortement et ne sont plus attaquées par l'eau, l'alcool, l'éther ou les huiles grasses ou volatiles, pas plus à froid qu'à chaud; elles ne se gercent ni n'éclatent.

Cette résine est sans goût ni odeur; elle est plus pesante que l'eau. Sa cassure est vitreuse; elle est trop molle pour pouvoir être mise en poudre et il faut la râcler. A une température un peu supérieure à 100° elle devient élastique comme le caoutchouc. L'alcool en retire une résine verte, mais le résidu n'est plus attaqué par lui, pas même à chaud. L'éther ne la dissout pas, mais en extrait une résine verte; le résidu se gonfle seulement, comme le caoutchouc dans l'éther. Elle se gonfle de même dans les huiles grasses échauffées, mais sans s'y dissoudre. L'huile de térébenthine, même bouillante, est sans action sur cette résine. L'acide sulfurique la dissout, mais l'eau précipite la dissolution. Elle se dissout aussi dans la potasse caustique, et la dissolution se prend par le refroidissement en une masse solide; si l'on précipite la dissolution par l'eau ou un acide, on obtient la résine tout-à-fait la même dans ses propriétés et sa composition, seulement elle contient alors de l'eau chimiquement combinée. Échauffée jusqu'à + 130°, elle refond et abandonne cette eau; après le refroidissement elle est d'une couleur brune, très-tenace et soluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de térébenthine.

Boussingault l'a trouvée composée de

	Analyse.		Atomes.	Calcul.
Carbone........	71,8	71,5	5	71,4
Hydrogène.....	9,5	10,0	8	9,6
Oxigène	18,7	18,5	1	19,0

Ce qui est très-remarquable, on peut encore envisager cette résine comme ayant le même radical que les précédentes; seulement il est ici combiné à 4 atomes d'oxigène $= C^{20}H^{32} + 4O$; dans la résine d'élemi le radical est combiné à 1 atome d'oxigène; dans les résines étudiées par *Rose*, à

2 atomes; dans le vernis de Pastò, à 4 atomes. Cette dernière résine paraît aussi être une résine électronégative.

Caoutchouc.

Beale et *Enderby* (1) ont obtenu par la distillation sèche du caoutchouc 83 ⅓ pour cent de son poids d'une huile volatile qui possède un poids spécifique de 0,640, et consiste, d'après *Dumas*, en 88,0 de carbone et 12 d'hydrogène; elle est incolore et claire, et possède une odeur désagréable. Sa propriété la plus remarquable est de dissoudre le copal et même le caoutchouc.

Analyse de l'opium.

Mulder (2) a examiné 3 espèces d'opium de Smyrne. Voici les résultats numériques de son travail:

Narcotine.........	6,808	8,150	9,360	7,702	6,546
Morphine........	10,842	4,106	9,852	2,812	3,800
Codéine.........	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcéine..........	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Méconine..........	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Acide méconique ..	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Matière grasse	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Caoutchouc.......	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Résine...........	3,582	2,028	4,112	2,218	1,834
Matière extractive gommeuse......	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gomme..........	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Mucus végétal	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Eau.............	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Perte............	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

(1) L'Instit. 1834, nº 69. p. 290.

(2) G. J. Mulder's natuur en Scheikundig archief. II. 507.

Schindler (1) donne les résultats suivants de ses analyses de diverses sortes d'opium :

	Opium de Smyrne.	Opium de Constantinople.	Opium de Egypte.
Morphine..........	10,30	4,50	7,00
Codéine............	0,25	0,52	
Méconine...........	0,68	0,80	
Narcotine...........	1,30	3,47	2,68
Narcéine............	0,71	0,42	
Acide méconique......	4,70	4,38	
Résine particulière ...	10,93	8,13	
Chaux..............	0,40	0,02	
Magnésie...........	0,07	0,40	
Alumine peroxide de fer silice et phosphate de chaux..........	0,24	0,22	
Sels et huile volatile environ...........	0,36	0,36	
Mucus végétal caoutchouc.			
Matière grasse acide et fibrine............	26,25	17,18	
Acide brun soluble dans l'eau et l'alcool.	1,04	0,40	
Acide brun, seulement soluble dans l'eau; gomme et perte.....	40,13	56,49	

Quelques couleurs végétales ne sont que des degrés d'oxidation qu'on peut réduire.

Kuhlmann (2) a prouvé, par diverses expériences, que le

(1) Pharm. centr. Bl. 1834. nº 66. p. 950.
(2) Annal. de Ch. et de Ph. LIV. 291.

phénomène connu de la réduction et de la réoxidation de l'indigo, s'étend aussi à beaucoup de couleurs végétales qu'on trouve d'abord à l'état incolore, mais qui se colorent peu à peu par l'influence de l'oxigène de l'air. D'ailleurs nous connaissons depuis long-temps que quelques couleurs tirées des lichens, par exemple le tournesol et l'orseille, qui se comportent de la même manière. *Kuhlmann* rapporte que la couleur brune presque noire qui se manifeste dans le jus des pommes de terre et des betteraves, au contact de l'air, ne se produit pas dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène.

Lorsque la teinte s'est une fois développée, on peut la faire disparaître au moyen de l'oxidule d'étain, de sorte que la liqueur se décolore, et une portion de l'oxidule se change en sesquioxidule d'étain. Quand une décoction de bois de Campêche est mélangée à de l'acide hydrochlorique auquel on ajoute un peu de zinc, la couleur s'altère bientôt, devient d'abord brune et ensuite jaune. Le même phénomène se produit dans l'intérieur des blocs de bois avant que l'action de l'air puisse s'y étendre, ensuite il s'en précipite une masse de petits cristaux éclatans d'une couleur grise claire, qui reprend au contact de l'air une teinte brun rouge; nous y reviendrons plus tard. A l'air, cette dissolution jaune réabsorbe de l'oxigène, reprend sa couleur rouge et dépose de petits cristaux cramoisis. Le sulfate d'oxidule de fer et la potasse caustique décolorent la décoction, qui ne reprend plus sa couleur au contact de l'air, quoiqu'il ne se précipite pas une trace de matière colorante avec le peroxide nouvellement formé. La décoction de bois de Brésil, le jus de choux-rouge, et le jus de betteraves rouges, rougi par de l'acide libre, subit la même réduction par l'hydrogène sulfuré ou bien par le zinc. Mais la couleur du choux rouge et des betteraves ne reparaît plus après la réduction par le sulfhydrate d'ammonium. Le rouge de cochenille se réduit aussi de cette manière, surtout rapidement par l'action du zinc; mais la teinte rouge reparaît par l'absorption de l'oxigène. *Kuhlmann* a fait plusieurs expériences pour prouver que l'action blanchissante de l'acide sul-

fureux sur quelques matières colorantes, consiste dans une réduction, et il croit devoir en chercher la preuve dans ce qu'une certaine quantité de chlore rétablit la couleur. Mais, malgré la vraisemblance de ce raisonnement, il ne se trouve pas confirmé par les expériences antérieures, qui prouvent que, sans l'entremise de l'oxigène, les couleurs sont rétablies par un acide plus fort, par exemple, l'acide sulfurique, qui expulse l'acide sulfureux. Jusqu'à présent on ne connaît pas de phénomène de réduction pour les autres couleurs végétales que pour les rouges et les bleues, mais pas pour les couleurs jaunes ou vertes.

Brandes, de même que *Geiger* (1) ont fait des expériences fort intéressantes sur la matière colorante de la rhubarbe, desquelles il résulte que cette matière colorante est comme les matières colorantes en général, un corps électronégatif, qui aime à se combiner aux bases. *Brandes* a proposé de lui donner le nom de rhéine, qui mérite, tant pour sa brièveté que pour son euphonie, la préférence sur celui de rhabarbarine proposé par *Geiger*. La rhéine décrite par *Vaudin* est absolument la même substance. Je vais indiquer deux procédés de préparation, dont le premier, trouvé par *Brandes*, est plus expéditif, mais qui ne fournit pas toute la matière contenue dans la racine, et une seconde de *Geiger*, qui, quoique plus circonstanciée, fournit le plus de produit, c'est-à-dire $\frac{1}{2}$ once pour une livre de rhubarbe de Chine.

1°. On épuise la rhubarbe pulvérisée par l'éther (le plus aisément par le procédé employé par *Pelouze* pour la préparation du tannin), sépare l'éther par distillation, de façon qu'il n'en reste que peu dans le résidu, et abandonne à elle-même la liqueur, qui dépose alors de petits grains cristallins jaune brun. On en sépare l'eau mère par pression, et les dissout dans l'alcool bouillant de 75 pour cent. Par le refroidissement, les cristaux se séparent dans un état de plus grande

(1) Annal. des Pharm. IX. 85, 91, 304.

pureté; par des cristallisations répétées, on obtient la rhéine toute pure;

2°. On épuise la rhubarbe avec de l'alcool, sépare l'alcool par distillation, délaye le résidu dans de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit bien trouble, y ajoute une quantité suffisante d'acide nitrique, et abandonne la masse à elle-même, pendant 4 mois, dans un endroit tempéré, ayant soin de l'agiter de temps à autre. Au bout de ce temps, où la plupart des substances qui empêchent la purification de la rhéine sont séparées, on ajoute de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus de précipité. Ensuite on recueille le précipité, contenant la rhéine, sur un filtre, et en extrait l'acide par le lavage; après la dessiccation, on l'épuise parfaitement avec l'éther. On obtient ainsi une liqueur jaune foncée, que l'on mêle à un peu d'oxide de plomb fraîchement précipité, qui se combine à tout le tannin, mais on ne peut empêcher qu'une portion de rhéine ne se combine aussi avec l'oxide, de sorte qu'elle prend une teinte rouge, qui passe au violet au contact de l'air. La solution éthérée contient toutefois la matière colorante parfaitement pure; on en distille la majeure partie de l'éther et abandonne le résidu dans une capsule plate à l'évaporation spontanée. La rhéine cristallise d'abord en grains, d'un beau jaune vif, mais qui, aux bords de la liqueur, tirent un peu sur le pourpre. Au moyen d'une nouvelle addition d'éther, on peut encore extraire beaucoup de rhéine de l'oxide de plomb. Ces grains cristallins ainsi obtenus, examinés au microscope, présentent de petites lamelles transparentes presqu'incolores; mais ces dernières se comportent pourtant comme la rhéine, et ne paraissent s'en distinguer que par une densité plus considérable, produite par une cristallisation plus parfaite. Lorsqu'on décompose l'oxide de plomb coloré en rouge par de l'éther et un peu d'acide sulfurique, on obtient encore plus de rhéine, qui est aussi pure que la précédente; la combinaison de l'acide sulfurique et du tannin reste alors indissoute, et il paraît qu'on ne peut se dispenser de faire digérer la combinaison plombique avec de l'éther.

La masse que l'éther laisse indissoute, est réduite en poudre et traitée par un mélange de trois parties d'eau et une partie d'acide nitrique. Ce dernier est alors décomposé. Vers la fin on aide l'action par la chaleur, jusqu'à ce que l'effet de l'acide nitrique soit détruit. La substance qui reste indissoute est recueillie sur un filtre, lavée, séchée et traitée par l'éther et l'oxide de plomb, comme précédemment; on obtient ainsi une nouvelle portion de rhéine. Ce procédé repose sur la solubilité de la rhéine dans l'éther, et la propriété de n'être pas altérée par l'acide nitrique, propriétés qui d'ailleurs étaient déjà connues par le travail de *Vaudin*, qui les avait déjà mises à profit.

La rhéine possède les propriétés suivantes : ce sont de petits grains ou des végétations verruceuses, qui laissent, après la dessiccation, une poudre d'une couleur jaune plus intense que la rhubarbe elle-même; elle est sans goût ni odeur; sèche, elle ne s'altère pas à l'air; chauffée, elle se fond d'abord sans décomposition en un liquide claire, jaune, mais se colore en brun rouge et se réduit en charbon, sans dégager d'ammoniaque. Du reste, on peut la sublimer en partie; elle donne une fumée jaune, qui se condense sur les parties froides en une masse jaune, dans laquelle on découvre souvent des parties cristallines. Elle est peu soluble dans l'eau; l'eau froide en dissout environ 1/100 et prend une légère teinte jaune. L'eau bouillante en dissout le double et se colore plus fortement en jaune. L'alcool, de 75 pour cent, en dissout très-peu, et à froid un peu plus qu'à chaud; l'alcool anhydre bouillant en dissout 1/112, mais à froid, 1/480. Ces solutions rougissent le tournesol; de plus, la rhéine se dissout peu à froid dans l'huile de térébenthine et d'amandes, mais en plus grande quantité à la température de l'eau bouillante. Les acides sulfurique et nitrique se colorent en rouge foncé en la dissolvant; l'eau l'en précipite sans altération et pure d'acide. L'acide nitrique bouillant ne l'attaque nullement. Avec les bases salifiables, elle forme de belles combinaisons rouges. Les combinaisons avec les terres et les oxides métalliques se prépa-

rent par double décomposition des combinaisons de la rhéine avec les alcalis; elles sont insolubles, et les combinaisons avec les oxides métalliques sont diversement colorées, telles, par exemple, l'oxide de cuivre, qui donne une composition violette, prenant à l'air une teinte bleue de bleuets.

D'après les expériences de *Geiger*, la rhéine constitue la partie efficace de la rhubarbe. Elle se trouve dissoute dans la décoction de la racine, par la raison qu'elle y est combinée à d'autres parties qui sont solubles.

Matière colorante jaune de boletus hirsitus.

Lasteyrie (1) indique que le *boletus hirsitus* (bulliard) contient une quantité considérable d'une matière colorante jaune qui se prête, non-seulement à la teinture des étoffes, mais qui peut servir aussi comme couleur pour l'huile et l'aquarelle. Déjà, par la simple décoction d'une once de ce champignon avec 6 livres d'eau, on obtient une liqueur colorée, qui peut servir dans la teinture, surtout dans celle de la soie. Cette matière colorante n'a pas encore été isolée. Ses autres propriétés sont également inconnues.

Matière colorante jaune de parmelia parietina.

Herberger (2) a fait quelques expériences sur la matière colorante jaune cristallisable, découverte par *Schrader*, dans la *parmelia parietina*. Ce lichen en contient, d'après lui, 3 1/2 pour cent. Il trouva en outre que cette matière pouvait être sublimée sans altération jusqu'à un certain degré, mais pourtant pas sans mélange de produits de décomposition. L'acide sulfurique concentré la dissout en prenant une teinte cramoisie, qui passe bientôt au rouge de sang. La substance qui reste d'abord indissoute, ressemble à une résine noire, mais elle se dissout peu à peu dans l'acide. Les carbonates alcalins

(1) Pharm. cent. Blat. 1834, n° 33. p. 526.
(2) Buchner's Repert. XLVII. 179.

et l'ammoniaque la dissolvent en prenant une couleur jaune, mais la potasse caustique se colore d'abord en cramoisi et devient ensuite violette; les acides ramènent la couleur jaune. L'oxide de plomb et l'oxidule d'étain donnent, avec cette matière, des laques jaunes.

Matière colorante rouge dans le même lichen.

Herberger a trouvé en outre une matière colorante cramoisie cristallisable, que l'on peut extraire par une ébullition continue de la matière co'orante jaune avec de l'eau; elle constitue tout au plus 1/2 pour cent du poids du lichen. Cette matière colorante est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles; elle se dissout avec une couleur rouge dans l'acide sulfurique concentré, et de même dans les alcalis caustiques et carbonatés. Elle produit des laques rougeâtres avec l'oxide de plomb, l'oxidule d'étain et l'alumine.

Pectine, sa préparation.

Simonin (1) donne la préparation suivante de la pectine: On mêle le jus clarifié de raisins ou de groseilles avec le jus également clair de cerises aigres; la pectine se dépose alors en quantité considérable. On décante ensuite le jus et lave la pectine, tant qu'il se dissout encore de substance colorée. Le jus de plusieurs de nos fruits devient gélatineux au bout de quelque temps, quand on y a ajouté un peu de sel ammoniaque. Je rapporte ce procédé parce qu'il est moins coûteux que celui de *Braconnot*.

Santonine.

Tromsdorff (2) fils a soumis la santonine à un examen complet; voici sa méthode de préparation. On mêle 4 parties de sem. santonicæ en poudre grossière, avec une partie et demie

(1) Journ. de Pharm. XX. 467.
(2) Annal. des Pharm. XI. 190.

de chaux caustique sèche, et épuise le mélange trois fois de suite, avec 16 à 20 parties d'alcool de 0,93 à 0,94 à une chaleur de digestion. On distille les extraits alcooliques, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 12 ou 16 parties, que l'on filtre après le refroidissement, pour le séparer de la masse qui s'est déposée. Cette solution contient alors une combinaison de la chaux avec la santonine; on l'évapore jusqu'à moitié, la mêle à chaud avec de l'acide acétique en excès, et la laisse se refroidir. La santonine se dépose en cristaux plumeux, mais qui sont impurs et mêlés avec un corps brun résineux, dont la combinaison avec la chaux se rencontre également dans la solution. Lorsqu'on fait évaporer l'eau-mère jusqu'à consistence de sirop, et qu'on l'étend ensuite d'eau froide, il se forme un précipité mêlé de cristaux de santonine. On mélange ensuite les deux précipités de santonine, on les broie avec de petites quantités d'alcool froid, de manière que la résine s'y dissolve avec aussi peu de perte que possible. On rassemble ensuite la santonine sur un filtre, la lave avec de l'alcool froid ajouté en petites quantités, jusqu'à ce que ce dernier passe incolore. On dissout ensuite la santonine restante dans huit à dix fois sa quantité d'alcool bouillant de 80 pour cent, on ajoute un peu de charbon animal à la dissolution, filtre la liqueur bouillante et la laisse refroidir; on obtient ainsi la santonine en cristaux incolores plus ou moins distincts, et il faut les mettre à l'abri de la lumière, qu'ils soient secs ou humides.

L'alcool qui a servi au lavage de la santonine, ainsi que celui dans lequel elle a cristallisé, en contiennent encore une légère quantité en dissolution; on le sépare par distillation, dissout à chaud le résidu dans la potasse caustique, étend la solution de 6 à 8 fois son poids d'eau froide, et y ajoute de l'acide acétique en léger excès. La résine se précipite alors instantanément, et la liqueur filtrée et quelque peu évaporée, fournit une portion de santonine, qu'il faut soumettre à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

La santonine possède les propriétés suivantes : Elle cristallise en prismes plats hexagones, terminés par des faces tron-

quées transversalement; elle forme aussi des lamelles longues, des tablettes rectangulaires, et des houppes rayonnées. Elle est incolore, sans goût ni odeur; quand on la brise entre les dents, on remarque un léger goût amer. Elle possède un pouvoir réfringent considérable, et, exposée à la lumière, elle jaunit en peu de minutes. Elle ne s'altère pas à l'ombre; sa densité est de 1,247 à 1,21; elle se fond entre + 135 et + 136, en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, sans perdre de son poids. Chauffée à quelques degrés au-dessus de + 136, elle répand une épaisse fumée blanche; et en faisant l'opération avec soin, on peut la sublimer en aiguilles, sans altération ni décomposition; mais si l'on élève la température, le sublimé jaunit et n'est plus cristallin; elle se fond alors facilement et fuse à l'air libre; on peut l'enflammer, et elle brûle avec une flamme éclatante et fuligineuse. L'eau froide n'en dissout que 1/4000 ou 1/5000, mais l'eau bouillante en prend 1/250. L'alcool de 0,848 en dissout 1/43 à + 15°, 1/12 à + 50, et environ 1/3 à + 80. L'eau-de-vie, de la densité de 0,928, dissout 1/280 de santonine à + 15, à 1/10, à + 84°. Elle se dissout dans 75 parties d'éther chaud et 42 parties d'éther bouillant. Les huiles grasses et volatiles la dissolvent également; aucune de ces dissolutions ne réagit sur les couleurs végétales, mais la solution alcoolique est d'une saveur fort amère. A l'état fondu elle ne se combine ni avec le soufre, ni avec le phosphore. Le chlore et l'iode exercent peu d'action sur elle; cependant ils la décomposent à l'aide de la chaleur. L'acide sulfurique dissout la santonine sans se colorer, et l'eau l'en sépare aussitôt sans altération. Lorsqu'on abandonne la solution à elle-même, elle jaunit peu à peu, prend ensuite une couleur brun noire, et l'eau en précipite alors une substance brune, qui ne contient plus de santonine non altérée. En la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu de parties égales d'eau, elle éprouve la même altération. A froid, il ne se produit pas de changement; l'acide nitrique exerce peu d'action sur elle; l'acide étendu agit seulement comme l'eau. L'acide nitrique

d'une densité de 1,35, dissout à chaud la santonine, qui cristallise en majeure partie par le refroidissement. Par une ébullition continue, il se manifeste pourtant une décomposition, et il se forme de l'acide oxalique et une substance amère précipitable par l'eau. Les acides phosphorique et hydrochlorique n'agissent pas sur elle à froid, mais la dissolvent à la chaleur de l'ébullition, et la transforme en une substance brune et résineuse. L'acide acétique concentré dissout déjà la santonine à froid, et, dans une telle quantité à chaud, que la solution cristallise par le refroidissement. Lorsqu'on chasse l'acide acétique par l'évaporation, la santonine reste comme un résidu inaltéré. La santonine s'unit aux alcalis et aux bases salifiables avec une affinité distincte, mais faible; la plupart de ses combinaisons avec les oxides métalliques se dissolvent dans l'eau, jusqu'à un certain degré. Les solutions saturées ne supportent pas l'ébullition, mais les bases se séparent et se précipitent lorsqu'elles sont insolubles, et la santonine cristallise dans la liqueur refroidie.

La combinaison de la *santonine avec la potasse* s'obtient en la faisant bouillir avec de la potasse concentrée. Dès que la liqueur a atteint un certain degré de concentration, le sel s'en sépare en gouttelettes jaunes, huileuses, formant, après le refroidissement, une masse molle, incristallisable, déliquescente et soluble dans l'alcool. A l'état pur, on obtient un sel le plus aisément en dissolvant la santonine dans du carbonate de potasse en excès et bouillant. On évapore la dissolution à siccité, et, au moyen de l'alcool anhydre, on sépare du résidu la combinaison de la santonine avec la potasse. Après évaporation de l'alcool, elle se précipite sous la forme d'une masse blanche ou un peu jaune, d'une cristallisation confuse, qui devient facilement déliquescente, se dissout dans l'alcool, et a une saveur et une réaction alcaline. Si on fait bouillir cette combinaison pendant quelques minutes dans l'eau, elle est décomposée, et la santonine cristallise par le refroidissement. Traitée en même temps par de la potasse et de l'alcool faible, la santonine, en se dissolvant, colore la liqueur en rouge

carmin; mais la couleur disparaît dès que la combinaison est complète; on peut de même produire cette coloration avec d'autres bases, mais toujours en employant l'alcool. La combinaison de santonine et de potasse obtenue de cette manière est exactement la même que celle préparée sans alcool. On prépare le *sel de soude* comme le sel de potasse; il cristallise en petits prismes incolores groupés, qui ne sont pas colorés en jaune par la lumière. Le *sel d'ammoniaque* ne peut exister qu'à l'état dissout; si on évapore, l'alcali se dégage et il ne reste que de la santonine. On prépare la combinaison de la *santonine avec la chaux*, en faisant bouillir la première avec de la chaux vive et de l'alcool faible; on sépare la chaux en excès qui est dans la dissolution par l'acide carbonique, évapore, filtre pour séparer le carbonate de chaux précipité, et abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, et la combinaison cristallise bientôt en aiguilles soyeuses. Si l'évaporation a été poussée trop loin, toute la masse se prend en une masse d'aiguilles entrelacées. Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool faible, mais peu soluble dans l'alcool ordinaire. La *combinaison de baryte* est semblable à celle de chaux; on la prépare de la même manière. *Celle de magnésie* est soluble, mais elle n'a pas encore été isolée. On obtient la combinaison de la *santonine avec l'alumine* par double décomposition sous forme d'un précipité blanc qui est décomposé par l'ébullition, et se dissout dans un excès de dissolution d'alun. Les combinaisons *d'oxide de zinc, d'oxidule de fer et d'oxide de cuivre* sont solubles dans une certaine quantité d'eau, mais formées par double décomposition, elles se précipitent des dissolutions concentrées. La *combinaison de zinc* est incolore, cristalline, celle *d'oxidule de fer,* blanche, très-divisée et passant très-vite au jaune; la combinaison de *cuivre* est floconneuse et d'un bleu pale; celle *d'oxide de fer* est jaune Isabelle et insoluble; ces combinaisons sont aussi solubles dans l'alcool. La combinaison de la *santonine avec le plomb* est insoluble dans l'eau froide, mais un peu soluble dans l'eau bouillante; elle forme de fines aiguilles soyeuses; elle est so-

luble dans l'alcool; la dissolution faite à chaud cristallise par le refroidissement. Si on fait bouillir ce sel avec de l'acétate neutre de plomb en excès, il se transforme en un sel basique, et la santonine reste indissoute. La *combinaison avec l'argent* est un précipité blanc soluble dans l'eau comme dans l'alcool. Celle d'*oxidule de mercure* est blanche, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; celle d'oxide du même métal est si soluble qu'on ne peut la séparer que d'une dissolution très-concentrée; elle se dissout aussi facilement dans l'alcool. Une dissolution bouillante, saturée de santonine, donne, avec la teinture de noix de Galle, un précipité jaune, soluble dans l'alcool.

En prenant à la lumière du soleil une couleur jaune, la santonine éprouve une altération remarquable; elle a lieu aussi bien à l'air que dans le vide, sous l'eau, sous l'alcool, l'éther, les huiles, etc., etc.; elle paraît consister en un déplacement de ses parties constituantes. Pendant que ce changement s'opère, les cristaux éclatent très-vivement et sont projetés au loin. L'extrémité violette du spectre agit avec le plus d'énergie, l'extrémité rouge, d'une manière à peine sensible; la lumière ordinaire du jour n'agit sur eux que lentement. Lorsque la santonine a subi cette altération, elle produit plus de couleur rouge, lorsqu'on la met en présence de l'alcool et des bases, mais la dissolution devient jaune, et cette couleur disparaît aussi lorsque la saturation est complète; les acides la précipitent de cette dissolution avec sa couleur primitive, de telle façon, que l'altération produite par la lumière est détruite par l'influence des bases. L'alcool opère aussi au changement partiel, quand on s'en sert pour dissoudre de la santonine jaune; la couleur disparaît, et la substance qui cristallise ensuite semble être revenue à son état primitif; mais la transformation n'est pas encore complète; car, par l'action des bases et de l'alcool, cette santonine ne colore pas la dissolution en rouge, mais en jaune. La santonine ne revient à son premier état qu'après avoir été combinée à un alcali et séparée de cette combinaison par un acide; cette réaction est digne d'attention.

Le sublimé jaune, amorphe, qu'on obtient par la distillation sèche de la santonine, est aussi un corps qui mérite de fixer l'attention ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis ; il donne avec les alcalis une libre couleur rouge si intense, qu'il peut servir comme un des réactifs les plus sensibles pour indiquer ces bases ; cette réaction est la cause de la couleur rouge foncée que prennent la plus grande partie des combinaisons de la santonine, quand on les échauffe jusqu'à une certaine température ; car la santonine est alors changée en la substance qui produit cette réaction avec les bases. On peut observer ce phénomène avec les combinaisons de zinc et de plomb, par exemple, mais il n'a pas lieu avec la combinaison d'alumine ; ce corps jaune présente une ressemblance si frappante avec la rhéine précédemment décrite, qu'il serait très-intéressant d'examiner s'il n'est pas de la rhéine produite artificiellement ; cet excellent travail fait non seulement honneur au nom de *Tromsdorff*, qui est estimé dans la chimie depuis bientôt une génération, mais nous donne aussi à espérer que cette renommée se soutiendra encore plus long-temps.

Liebig (1) a communiqué le résultat des analyses faites, soit par lui, soit sous sa direction, par *Estling* et *Laubenheimer*, et toutes s'accordent à prouver que la composition de la santonine est C^5H^6O. Elle contient 73,63 de carbone, 7,21 d'hydrogène, et 19,16 d'oxigène. La capacité de saturation, telle que ces chimistes l'ont trouvée, est si faible, qu'on ne peut exprimer par cette formule le véritable poids atomique de la santonine ; il faudrait le représenter par des nombres 12 fois aussi élevés. Néanmoins cette circonstance mérite de nouvelles expériences ; car il serait possible que le degré de saturation examiné ne correspondît pas à la combinaison théoriquement neutre.

Liebig observe, du reste, que la dissolution de la santonine

(1) Annales des Pharm. XI. 207.

dans l'alcool, rougit le papier de tournesol, et que, par ses propriétés, cette substance se rapproche des acides gras.

Smilacine.

J'ai eu occasion, dans plusieurs des Annuaires précédents, de parler des substances particulières qui seraient contenues dans le smilax, *sassaparilla*. *Gallota* nomma la substance qu'il y avait trouvé pariglirie; *Folchi*, smilacine; *Thubeuf*, sasseparine. Nous avons maintenant un travail de *Batka* (1), qui a trouvé dans cette plante un acide particulier, auquel il a donné le nom d'acide garillinique. On retire ce corps de l'extrait alcoolique de la racine, en épuisant cet extrait par l'eau, évaporant la dissolution aqueuse à siccité, et traitant le résidu qu'elle donne par l'acide muriatique, qui sépare l'acide garillinique. A l'état hydraté, cet acide forme des paillettes nacrées; fondu, il ressemble à de la résine. Il est décomposé par une température un peu élevée; il se dissout difficilement dans l'eau, mais facilement dans l'alcool, et cristallise, par l'évaporation, de la liqueur. Il rougit le papier de tournesol, se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique, et forme, avec les bases, des sels dont les dissolutions moussent comme de l'eau de savon. *Batka* prétend que la sasseparine de *Thubeuf* n'est que du parillinate de potasse.

Poggiale (2) a soumis toutes ces données à un examen critique, en préparant chaque substance d'après la méthode indiquée par les auteurs, les a comparées entre elles, ensuite analysées, et son résultat est que non seulement ces 4 substances ont la même composition, mais qu'elles possèdent en outre les mêmes propriétés chimiques. Il a préféré donner à ce corps le nom de sasseparine. J'ai retenu le nom smila-

(1) Journ. de Pharm. XX. 43.
(2) Ibid. X. 577.

cine choisi par *Folchi*, parce qu'il est plus court, et n'est pas comme l'autre, un mot latin estropié.

D'après *Poggiale*, la meilleure méthode pour préparer la smilacine, est celle de *Thubeuf* (1). On épuise la racine par l'alcool chaud, distille les 7/8 de la teinture, fait digérer le reste avec du charbon animal pendant 24 heures; filtre à chaud et fait cristalliser; on la purifie par des cristallisations répétées. Si l'on fait évaporer les eaux-mères au bain-marie, jusqu'à siccité, qu'on épuise le résidu par l'eau bouillante, et évapore cette dissolution à siccité, en traitant enfin ce résidu par l'alcool, on obtient une nouvelle portion de smilacine.

La smilacine a, d'après *Poggiale*, les propriétés suivantes : c'est une masse blanche pulvérulente, qui, dissoute dans l'alcool, donne par l'évaporation libre des cristaux en aiguilles fines incolores, qui n'ont pas de saveur tant qu'ils ne sont pas dissous, mais qui alors ont un goût amer et désagréable. Ils sont plus pesants que l'eau, peu solubles dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante; plus solubles de même dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid. La dissolution aqueuse ou alcoolique écume comme de l'eau de savon; la smilacine se dissout aussi dans l'éther bouillant, dans les huiles volatiles, et aussi un peu dans les huiles grasses. Sans réagir sur le tournesol, la smilacine produit une réaction alcaline sur la teinture de violette ou de curcuma; ceci est probablement une erreur. Elle se fond en un liquide jaune, se carbonise et se décompose, en laissant un charbon d'un éclat métallique. Elle est soluble dans les acides étendus, de même que dans les liqueurs alcalines, et est précipitée de ces dissolutions, quand on sature par un alcali ou un acide. Elle semble, sous ce rapport, se rapprocher de la santonine. Par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, elle se colore en rouge foncé, en violet et enfin en jaune; mais on peut précipi-

(1) Journ. de Pharm. XX. 679.

ter par l'eau la smilacine sans altération. L'acide nitrique la décompose, bien que lentement, et la colore en jaune; l'eau précipite pourtant une partie de la smilacine indécomposée. Si on la fait dissoudre dans l'acide muriatique et qu'on évapore la dissolution au bain-marie, la smilacine se sépare pendant l'évaporation en très beaux cristaux.

Les cristaux contiennent 8,56 pour cent d'eau qui se dégage par l'action de la chaleur. *Poggiale* n'a pas fait moins de 12 analyses de cette substance; je me contenterai de donner les deux extrêmes et celle que *O. Henry* (1) a faites.

	P.	P.	H.	At.	Calcul.
Carbone......	62,07	62,83	62,84	8	61,19
Hydrogène....	8,40	8,41	9,76	14	8,75
Oxigène......	29,53	28,76	27,40	3	30,06.

Poggiale donne, d'après ces analyses, la formule $C^8H^{14}O^3$. Par erreur de calcul, il donne partout 15 atomes d'hydrogène. Les analyses citées prouvent bien clairement que la formule n'est pas exacte; car chacune des 13 analyses a donné au-delà de 62 pour cent de carbone, c'est-à-dire de 1 à 1/2 pour cent de plus qu'on n'aurait dû trouver. Il faut absolument une analyse bien exacte pour calculer la formule à substituer à celle de *Poggiale;* et même, si une de ces 13 analyses était bien juste, on ne pourrait pas le reconnaître maintenant.

Viscine.

Macaire (2) a étudié une substance qui exsude de l'*atractylis gommifera,* plante qui se rencontre en Sicile. J'y ai reconnu la même substance visqueuse, qu'on retire, par de certaines purifications, des bases du gui, et qu'on nomme la glu.

(1) Journ. de Pharm. XX. 681.
(2) Journ. f. prakt. Ch. I. 415.

L'atractylis la donne pure. *Macaire* la nomme *viscine*, nom bien propre, qu'elle n'avait pas encore; il lui assigne les propriétés suivantes : elle est visqueuse, de manière à s'attacher aux mains, ne se sèche pas, est demi-transparente, sa couleur tire sur le rouge. Echauffée, elle se ramollit, se fond ensuite, se boursoufle, mais possède encore, après le refroidissement, toute sa viscosité. On peut l'enflammer; elle brûle avec une flamme brillante, et donne alors la même odeur et la même fumée que de l'huile. Par la distillation sèche, elle ne donne pas d'ammoniaque; si elle est conservée pendant long-temps sous l'eau, sa couleur pâlit, elle devient opaque; mais ne se dissout pas dans l'eau; mise dans l'eau bouillante, elle devient de nouveau transparente, molle, visqueuse; mais elle ne s'y dissout nullement. Elle n'est pas soluble dans l'alcool froid, l'est un peu dans l'alcool bouillant; mais elle s'en redépose entièrement par le refroidissement, en flocons blancs. L'éther bouillant la dissout mieux que tout autre liquide, mais en laisse pourtant déposer un peu en se refroidissant. La dissolution est jaune-verdâtre, et laisse, après l'évaporation de l'éther, la substance dans une telle perfection de viscosité, qu'on peut à peine la détacher des doigts. L'huile de térébenthine la dissout comme l'éther; elle ne s'évapore pas entièrement; mais laisse la viscine dans un état transparent et extrêmement glutineux; l'alcool bouillant en sépare le reste de la térébenthine. Les huiles grasses n'ont aucune action sur elle, ni à chaud, ni à froid. L'acide sulfurique la décompose et se colore lentement en brun; par la chaleur, la masse devient noire, et se réduit en charbon. L'acide nitrique la colore lentement et prend une teinte jaune. Évaporée à siccité, la dissolution laisse une masse jaune claire, qui n'est pas amère, ne contient pas d'acide oxalique, et qui, allumée, brûle comme de l'amadou; elle est dissoute par la potasse caustique, qui en prend une teinte rouge. L'acide acétique ne dissout pas la viscine; elle est, au contraire, dissoute par les alcalis caustiques, qui se colorent légèrement. D'après l'analyse de *Macaire*, la viscine consiste en 75,6 de carbone, 9,2 d'hydrogène, et 15,2

d'oxigène. La glu ordinaire est un mélange de viscine de mucus végétal et d'acide acétique. *Macaire* l'a préparé de l'aubier *d'ilex aquifolium* en en faisant bouillir avec de l'eau, pendant 6 heures, des morceaux. Il enterra dans un vase fermé, ces morceaux, qui se trouvèrent en plus grande partie indissous; au bout de 3 semaines, il s'était formé beaucoup de viscine. Il broya le tout avec de l'eau en une bouillie, qu'il abandonna pendant quelque temps à elle-même; elle se changea en glu. L'aubier du gui donna le même résultat. Les deux plantes ne contiennent pas la substance déjà formée.

Cubébine.

Cassola (1) a donné le nom de *cubébine* à la substance âcre qui se trouve dans les cubèbes. Pour la préparer, on fait bouillir 1 partie de cubèbes avec 4 parties d'alcool, filtre, presse et distille de nouveau l'alcool. On précipite la solution restante à chaud par l'acétate basique de plomb, lave le précipité qui en résulte, le sèche, traite par l'alcool, qui, évaporé, donne la cubébine. Cette substance est jaune-verdâtre et de la consistance de la térébenthine. Son goût est d'abord douceâtre, ensuite brûlant comme celui des cubèbes; elle est très-soluble dans l'alcool anhydre et l'éther, mais presqu'insoluble dans l'eau, qui en prend pourtant le goût. Elle fond à +30, comme de la graisse; elle est parfaitement neutre et constitue la partie efficace des cubèbes sous le nom de *lupinine.*

Lupinine.

Cassola (2) a décrit une autre substance amère qu'il retire des pois de *lupinus albus.* En extrayant la farine de ces pois par l'alcool ordinaire, et évaporant la dissolution à sic-

---

(1) Journ. de Chim. méd. X. 685.
(2) Ibid. 688.

cité, on obtient la lupinine. C'est une masse verte, transparente, déliquescente, insoluble dans l'alcool anhydre et l'éther, d'un goût amer, et contenant certainement d'autres substances végétales.

PRODUIT DE FERMENTATION.

Constitution de l'alcool.

Dans l'Annuaire de 1834, j'ai développé quelques hypothèses sur la composition de l'éther et de l'alcool, dont j'ai conclu que l'éther est l'oxide d'un radical, dont le double atome serait représenté par C^2H^5, et l'alcool comme l'oxide d'un autre radical C^3H^6. Les raisons, à l'appui de cette vue, étaient 1° une dissemblance d'odeur et de goût, qui peut difficilement provenir d'une combinaison avec l'eau en hydrate, et 2° que tous les deux se combinent avec les acides, savoir : comme acide sulfovinique et acide étherosulfurique, dans le premier desquels se trouve de l'alcool, de telle façon que l'acide sulfovinique ne peut être transformé en acide étherosulfurique en perdant de l'eau. Cette théorie a été combattue par *Liebig* (1), qui lui a opposé les objections suivantes : 1°. Si l'on admet que l'éther se combine avec les oxacides et que son radical se combine avec les hydracides, on ne peut, sans se contredire, lui refuser de former un hydrate avec l'eau, lequel hydrate ne peut être autre chose que l'alcool. Mais s'il y a ici une contradiction, ce qui à mon avis, n'existe pas, la nature inorganique nous présente une quantité d'exemples pareils; ainsi, par exemple, les oxides d'antimoine, de tellure, de plomb, n'ont point d'hydrate, l'alumine et l'oxide de fer ne forment pas de carbonates. 2°. Le poids spécifique de la vapeur d'alcool n'indique aucun oxide particulier, puisqu'il est le même que celui de la vapeur d'éther à laquelle s'est

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 388.

ajoutée de la vapeur d'eau sans condensation; mais cette circonstance n'est une preuve, ni pour, ni contre. 3°. Nous sommes obligés d'admettre que la formation de l'éther acétique, au lieu de reposer, non sur la simple substitution de l'eau par un acide, provient d'un déplacement des élémens, opéré par un acide doué d'affinités aussi faibles que l'acide acétique, dont on ne peut se représenter aucun effet prédisposant; et il serait en outre tout-à-fait invraisemblable, que l'affinité de l'acide acétique pût effectuer la séparation de 2 atomes d'hydrogène de l'alcool, qui formeraient de l'eau avec 1 atome de son propre oxigène. Cette objection paraît, au premier abord, donner un grand poids à l'explication simple de la formation de l'acide acétique fournie par la théorie qui représente l'alcool comme l'hydrate de l'éther; mais on sait que l'acide acétique, lorsqu'il ne contient pas une certaine quantité d'acide sulfurique, ne peut former que point ou très-peu d'éther acétique. Mais nous avons vu dans ce qui précède, que cette décomposition supposée de l'hydrate en éther et en eau ne provenait pas d'une affinité électrochimique, mais de cette mystérieuse force catalytique mentionnée plus haut, que les acides exercent sur l'alcool, et qui est beaucoup plus énergique pour l'acide sulfurique que pour l'acide acétique. La formation de l'éther acétique n'est donc pas le résultat d'une affinité élective; mais elle est due à la combinaison de l'acide acétique avec l'éther *in statu nascenti*, cet éther lui étant présenté à ce premier par une autre force que l'affinité élective.

4°. La combinaison surnommée phosphovinate de baryte, qui contenant de l'eau, peut être regardée comme un alcoolophosphate, perd, par la chaleur, cette eau, et se transforme en étherophosphate de baryte; ce sel ne contient pas seulement 1 atome mais 2 d'eau, qui sont de l'eau de cristallisation.

L'une des raisons que je rapportais à l'appui de mon opinion, savoir : qu'il existe un acide alcoolosulfurique particulier, est tout-à-fait détruite, comme je vais aussitôt le démontrer. Néanmoins, l'autre objection n'est pas anéantie;

lement 1 atome; fait qu'il n'a pourtant pas prouvé d'une manière satisfaisante. Mais l'analyse du sel de potasse fournit la meilleure preuve. Ce sel forme des cristaux réguliers, qui ne perdent d'eau, ni par la chaleur, ni dans le vide, sur l'acide sulfurique. *Marchand* fit une analyse complète de ce sel, et il le trouva composé de :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Sulfate de potasse...	52,620	1	52,955
Acide sulfurique....	24,590	1	24,323
Hydrogène carboné..	16,914	C^4H^8	17,263
Eau...............	5,591	1	5,459.

Il en résulte, que le sel de potasse cristallisé, se compose de 1 atome de sulfate de potasse et 1 atome de sulfate d'éther, sans eau. S'il en est ainsi, car tout nous le porte à croire, l'acception d'un sulfate d'alcool est évidemment fausse. Cette circonstance, jointe à celle que ces sels, chauffés avec l'alcool, se décomposent en sulfate et alcool, nous autoriserait plutôt d'admettre l'alcool comme un hydrate d'éther, si seulement nous pouvions réussir à le séparer, au moyen de substances, douées d'une plus grande affinité pour l'eau. Mais on sait que cette dernière décomposition n'a pas pu être effectuée jusqu'à présent, que ni l'hydrate de potasse, ni la chaux ou la baryte anhydre, ne peuvent soustraire l'eau à l'alcool, et mettre l'éther en liberté. Il serait possible que dans ce cas, l'alcali exerçât une réaction combinante, de la même manière que l'acide produit une action décomposante, par son influence catalytique. Ainsi nous avons, jusqu'à nouvel ordre, trois acides éthérés isomériques, c'est-à-dire, l'acide *sulfovinique*, que nous venons de mentionner, et les deux acides découverts par *Magnus*, l'acide *éthionique* et l'acide *iséthionique*. Il serait toutefois préférable de conserver le nom d'acide sulfovinique, pour l'acide découvert le premier. Comme nous ne connaissons pas de modification isomérique de l'acide sulfurique, il serait peut-être possible que tous les trois acides continssent des oxides d'éthérine isomériques différens.

Ether, sa formation.

Au commencement du présent rapport sur les progrès de la chimie végétale, j'ai déjà fait mention du développement remarquable que nous a donné *Mitscherlich*, sur la formation de l'éther, de même que des conclusions très importantes, auxquelles on est conduit par ses observations. Je vais entrer maintenant dans le détail de ces expériences. On verse dans un appareil distillatoire tubulé, 50 parties d'alcool anhydre, auxquelles on ajoute ensuite 100 parties d'acide sulfurique, composé d'un mélange de 5 parties d'acide concentré et de 1 partie d'eau, et contenant ainsi plus de 2 atomes d'eau pour 1 atome d'acide sulfurique. La tubulure est traversée par un tube de verre, en communication avec un flacon contenant de l'alcool anhydre, dont on règle la sortie au moyen d'un robinet. Le tube ne touche pas le fond de l'appareil distillatoire. Pour travailler avec plus d'exactitude, on peut y adapter encore un thermomètre. On chauffe ensuite le mélange, de manière à ce que la température s'élève peu à peu jusqu'à 140°; on prend note du niveau du liquide, et y fait arriver un mince filet d'alcool. On entretient le feu, de telle façon que le mélange soit constamment en ébullition, et on règle l'écoulement de l'alcool, de telle façon que le niveau du liquide reste toujours le même. On condense les produits de distillation, pour les recueillir ensuite; à cet effet, on les fait passer par un tube, qu'on refroidit continuellement par un courant d'eau, tout-à-fait comme dans les condensateurs ordinaires. Le produit distillé se compose de deux couches; en déterminant le poids spécifique du mélange de ces deux couches, on le trouve d'abord égal à 0,780, ensuite à 0,788, et il monte enfin jusqu'à 0,798, mais pas au-delà, si l'opération marche convenablement. On ne voit pas de limite pour la quantité d'alcool, qui peut être converti en éther par le liquide contenu dans la cornue. Le poids spécifique que possède le produit, ou plutôt le mélange des deux liquides, répond exactement à celui de l'alcool, et prouve que l'on obtient les parties cons-

tituantes de l'alcool sans en rien perdre. Le poids spécifique moindre, que possède le produit de la distillation au commencement, provient de ce que l'acide sulfurique peut encore, à + 140°, retenir un peu plus d'eau qu'on n'en avait ajouté dans le principe. Cette eau est donc retenue pendant qu'il passe de l'éther, et le produit distillé est ainsi plus léger. Ce phénomène nous autorise à présumer que le mélange d'un atome d'acide sulfurique et de 3 atomes d'eau, est le véritable corps catalysant. Ainsi l'éther distille sans être accompagné d'eau, jusqu'à ce que l'acide soit ainsi étendu. Les deux liquides que l'on obtient sont 1°. l'éther, plus léger, mêlé d'un peu d'alcool et d'eau; et 2°. l'eau nouvellement séparée, mêlée à de l'alcool intact, dont on ne peut éviter le passage simultané avec les vapeurs d'éther et d'eau; elle contient aussi un peu d'éther en dissolution. On sépare l'éther par la distillation, qu'on arrête, lorsque le point d ébullition est monté à + 80°, et on le purifie de l'eau et de l'alcool, qu'il retient encore, par les procédés ordinaires. D'après les expériences de *Mitscherlich*, on obtient 65 parties d'éther, 17 d'eau et 18 d'alcool. Cependant la proportion de ce dernier repose uniquement sur la marche de l'opération; ainsi elle augmente ou diminue en raison de la vitesse de l'opération. Le calcul donne 65 parties d'éther et 15,4 d'eau; il est sans doute fort difficile d'approcher davantage de ces nombres dans une expérience. *Mitscherlich* trouva que l'éther distillé conserva plus longtemps une densité moindre que 0,798, lorsque l'acide sulfurique employé n'avait pas été étendu préalablement d'eau; toutefois l'éther prit toujours cette densité à la fin de l'opération. En étendant d'abord l'acide, par exemple, des deux tiers de son poids d'eau, on obtient d'abord de l'alcool de 0,926; mais son poids spécifique descend néanmoins à la fin à 0,798. Avant ce point, le liquide distillé ne contient pas d'éther, mais ensuite la quantité de celui-ci augmente en raison de la diminution du poids spécifique de l'alcool. Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique avec de l'alcool en excès, on obtient de l'alcool, jusqu'à ce que le point d'ébullition du

mélange soit monté à + 126°; l'éther paraît ensuite, et on en obtient la plus grande quantité entre + 140 et + 150°. A la température de + 160°, il se manifeste un dégagement d'acide sulfureux; mais il passe toujours de l'éther en quantité décroissante jusqu'à + 200°.

Mitscherlich a montré que la force catalytique de l'acide sulfurique est augmentée par sa concentration et l'élévation de température; ainsi, en employant dans la préparation du gaz oléfiant, 1 partie d'alcool anhydre et 4 parties d'acide sulfurique, l'alcool est décomposé en partie en gaz oléfiant et eau, en partie en huile de vin et eau, ou enfin, en partie en éther et eau. Si l'on recueille le gaz olifiant dans un récipient refroidi, il s'y condense continuellement de l'huile de vin et de l'eau, ce qui prouve que cet effet catalytique n'est pas dû à une affinité de l'acide sulfurique pour l'eau. Mais pendant qu'une partie de l'acide sulfurique exerce ces actions, il s'en décompose une autre partie, et il se dégage de l'acide sulfureux, et du charbon s'en sépare. Ce serait ici le cas de dire qu'il se forme de l'eau par l'oxidation de l'hydrogène, aux dépens de l'oxigène de l'acide. Mais si cette réaction était la seule, l'acide sulfurique devrait retenir l'eau, et la réaction cesserait, ainsi que le dégagement d'acide sulfureux et la séparation de charbon.

Mitscherlich compare cette action de l'acide sulfurique à celle du platine et du manganèse, sur le peroxide d'hydrogène, à celle du ferment sur le sucre, et enfin à la transformation de l'amidon en sucre par l'acide sulfurique. Pour la distinguer des actions chimiques ordinaires, il la nomme *décomposition et combinaison par contact.* Quoique d'un côté cette dénomination soit très-convenable, elle renferme pourtant du vague, parce que toutes les combinaisons et séparations effectuées par l'affinité élective, entre les corps, exigent également que ces corps se trouvent en contact les uns avec les autres.

Liebig (1) aussi a fait des expériences sur la formation de

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 321.

l'éther, dans le but de pouvoir en expliquer la marche. Ses résultats s'accordent avec ceux de *Mitscherlich*, en tant qu'ils constatent la distillation simultanée d'éther et d'eau entre + 127 et 140, la coloration de la masse à + 160, et le dégagement d'acide sulfureux à + 167°. *Liebig* pense cependant qu'une température entre + 124° et + 127°, est la plus avantageuse pour l'opération. Je ne détaille pas ses expériences, qui devaient servir à expliquer la formation de l'éther et la production simultanée d'eau, par la composition et la redécomposition de l'acide sulfovinique, à différentes périodes. Elles auraient mérité toute notre attention, si le problème n'avait été déjà résolu.

Ether hydrocyanique.

Les expériences de *Zeise*, sur la préparation du mercaptan, ont conduit *Pelouze* (1) à examiner l'action réciproque de l'acide sulfovinique et du cyanure de potassium. Il découvrit ainsi un éther hydrocyanique, facile à obtenir par la distillation. Il possède les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore, d'une odeur fortement alliacée, et d'une densité de 0,787 à + 15° ; il bout à + 82° à une pression de 0,787^{mm}, s'enflamme aisément, se dissout très peu dans l'eau, et se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Sa solution n'est point décomposée par le nitrate d'argent. Il consiste en volumes égaux de gaz oléfiant et de gaz hydrocyanique, condensés à moitié. Cet éther exerce une action violente sur l'économie animale.

Ether sulfocyanique.

Liebig (2) a soumis à des recherches spéciales l'éther dé-

---

(1) L'Instit. n° 55, p. 173, et Pogg. Ann. XXXII. 305.
(2) Annal. des Pharm. XI. 18.

couvert par lui, et nommé éther sulfocyanique. Il a trouvé, qu'après l'avoir distillé sur de la chaux, pour le purifier d'acide hydrosulfocyanique, il ne contient plus d'azote. Le cyanogène donne alors naissance à de l'ammoniaque, qui reste combinée à l'acide sulfurique pendant la formation du liquide oléagineux. Il ne contient alors point de mercaptan, mais paraît avoir la plus grande analogie avec la thialole de *Zeise* (*Voyez* l'Annuaire précédent). Il contient probablement encore de l'hydrogène sulfuré.

Ether succinique.

J. D'Arcet (1) a découvert l'éther de l'acide succinique. On l'obtient en distillant ensemble 10 parties d'acide succinique, 20 parties d'alcool et 5 parties d'acide hydrochlorique concentré, ayant la précaution de reverser plusieurs fois les produits distillés dans la cornue. Il reste alors un liquide oléagineux, fortement coloré en brun; l'eau en sépare l'éther succinique. On le lave à l'eau froide, le verse dans une cornue dont la tubulure donne passage à un thermomètre, et on chauffe jusqu'à ce que le point d'ébullition reste constant. On y ajoute ensuite de l'oxide de plomb, change de récipient, et distille l'éther. *Le liquide* qu'on obtient ainsi est incolore, limpide, d'une odeur analogue à celle de l'éther benzoïque, et d'une saveur brûlante et aigrelette. Il est onctueux au toucher, d'une densité de 1,036, et bout à $+214°$. D'après l'analyse de *D'Arcet*, ce corps est composé d'un atome d'éther et d'un atome d'acide succinique $= C^8H^{14}O^4$, savoir :

1 atome éther..................	$C^4H^{10}O$
1 atome acide succinique........	$C^4H^4O^3$
	$C^8H^{14}O^4$

Par l'ébullition avec la potasse, il se décompose comme les

(1) Annal. de Pharm. XL. 18.

autres éthers, et donne de l'alcool. *D'Arcet* a trouvé la vapeur de cet éther du poids spécifique de 6,22 à 0° et 0,760mm. D'où il résulte que les parties constituantes s'y trouvent condensées à moitié ; le chlore le décompose sous l'influence de la lumière solaire; il se sépare de l'acide succinique cristallisé, qui se trouve enveloppé dans une masse visqueuse, formant, avec l'ammoniaque liquide, une combinaison cristalline.

Ether oxichlorocarbonique.

Dumas (1) a publié une série d'expériences fort intéressantes sur l'action de l'alcool sur différens corps ; elles l'ont conduit à la découverte de combinaisons nouvelles.

Ether oxichlorocarbonique. On introduit 30 grammes d'alcool anhydre, dans un ballon contenant 15 litres de gaz chloroxicarbonique (phosgène); l'alcool absorbe le gaz en s'échauffant; on l'agite dans le ballon, et on laisse rentrer l'air, pour remplacer le gaz qui a disparu; un quart d'heure après on recueille l'alcool, et y ajoute un volume égal d'eau. Il se forme à l'instant même deux couches : l'une pesante, d'aspect huileux, offrant l'apparence de l'éther oxalique; l'autre, plus légère, aqueuse et acide. On rectifie le liquide pesant sur du chlorure de calcium et de la litharge ; il possède alors toutes les propriétés d'un véritable éther. C'est un liquide incolore, sans action sur le papier de tournesol, d'une odeur agréable à certaine distance, mais suffocante, et irritant les yeux de près; sa densité est de 1,133 à + 15°, et son point d'ébullition à + 94°, sous une pression de 0,773mm. Il est inflammable et brûle avec une flamme verte, en répandant l'odeur d'acide hydrochlorique. L'eau chaude le décompose en partie et le rend acide ; l'acide sulfurique le dissout ; lorsqu'on expose cette dissolution à une douce chaleur, il se dégage du gaz hydrochlorique; à une température plus élevée, l'acide se noir-

(1) Annal. de Chimie LIV. 225, et Dumas, Traité de Ch. V, p. 570.

cit, et il se forme un gaz inflammable. L'analyse a donné les résultats suivans :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone......	34,2	6	33,6
Hydrogène....	5,0	10	4,6
Chlore.......	30,7	2	32,0
Oxigène......	30,1	4	29,4.

Si on en déduit 1 atome d'éther $= C^4H^{10}O$, il reste 1 atome d'acide oxalique $= C^2O^3$ et 1 atome double de chlore, lequel atome double est l'équivalent de 1 atome d'oxigène. Si on envisage ce dernier comme étant remplacé par le chlore, on a un acide composé suivant la formule C^2O^3Cl, et qui est le principe électronégatif de cet éther composé. En concordance avec la théorie des éthers, *Dumas* admet pour ce corps la formule $C^2O^3Cl^2 + C^4H^8 + H^2O$.

Quant à ce qui concerce la composition de l'acide, il est évident qu'on peut la considérer sous différents points de vue : la formule la plus simple serait peut-être égale à $CO^2 + COCl^2$ ou 1 atome d'acide carbonique, plus 1 a tome de phosgène. Pour exprimer la composition de l'éther par une formule plus simple, en écrivant E au lieu de C^4H^{10}, radical de l'éther, on a $EOCO^2 + COCl^2$. On admet alors l'existence d'un éther carbonique combiné à du phosgène, hypothèse que toutefois *Dumas* n'a pas émise à ce sujet. Nous verrons plus loin certains faits, qui rendent cette manière de voir plus probable. Le gaz de cet éther est d'une densité de 3,823. En ajoutant les poids spécifiques de chacun des principes constituants, et divisant la somme par 4, on obtient 3,759. Il en résulte que les parties sont condensées au quart de leur volume primitif, comme dans la plupart des éthers analogues.

Dans la formation de cet éther, des volumes égaux de gaz chloroxicarbonique et d'alcool réagissent l'un sur l'autre, et il en résulte des volumes égaux d'acide hydrochlorique et du nouvel éther, comme l'explique le tableau suivant :

1 atome d'alcool...........	$4C+12H+2O$
2 atomes phosgène.........	$2C+2O+4Cl$
	$6C+12H+4O+4Cl$
1 at. éther oxichlorocarbonique.	$6C+10H+4O+2Cl$
2 atomes acide hydrochlorique.	$2H+2Cl$
	$6C+12H+4O+4Cl$

Uréthane.

Dumas donne le nom d'*uréthane* à un corps qui résulte de l'action de l'ammoniaque liquide concentrée sur l'éther oxichlorocarbonique. La réaction de ces deux corps est extrêmement violente. Si l'ammoniaque se trouve en quantité suffisante ou en excès, l'éther oxichlorocarbonique se dissout complètement dans le liquide. Il se forme en même temps du chlorure d'ammonium et de l'uréthane. Lorsqu'on évapore le liquide dans le vide à siccité, et qu'on introduit le résidu dans une cornue bien sèche et le distille dans un bain d'huile, il passe de l'uréthane. Le chlorure d'ammonium reste dans la cornue, et même à une température qui ne dépasse pas de beaucoup celle de l'eau bouillante. L'uréthane distille sous forme liquide, et se fige dans le récipient, en masse feuilletée et nacrée, comme le blanc de baleine. Si une solution de nitrate d'argent trouble la solution aqueuse de ce corps, l'uréthane contient encore du chlorure d'ammonium, et il faut le rectifier de rechef.

L'uréthane est incolore, fusible au-dessous de 100°, volatile et capable de distiller sans altération vers 180°, quand elle est sèche. Quand elle rencontre des vapeurs d'eau, elle est décomposée, en produisant des torrens de gaz ammoniaque. Elle est très-soluble dans l'eau froide et l'eau chaude. Sa solution alcoolique est sans action sur les sels d'argent. Par l'évaporation spontanée, sa solution donne de grands cristaux réguliers, d'une telle dimension, comme on en obtient rarement avec d'autres corps. L'analyse lui a assigné la composition suivante:

	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Carbone .... [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrogène...... [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Azote .... [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Oxigène..............	[illegible]	[illegible]	[illegible]

La densité de la vapeur [illegible] condensation des parties [illegible] tient par le calcul 3,[illegible].

Naturellement, cette [illegible] sition aussi simple que le [illegible] en effet, on n'a ici pas d[illegible] mes relatifs. Dans la [illegible] chlore, duquel on pouvait [illegible] pas dans les combinaisons [illegible] plus grand nombre d'[illegible] n'avons aucun point de départ, car la [illegible] existe entre le résultat de l'analyse et [illegible] 4 fois plus grand, peut [illegible] ti[illegible], qui coïncident [illegible] a essayé de combiner les [illegible] nière suivante : 1°. 1 atome de [illegible] 1 atome de bicarbonate d'[illegible] d'ammoniaque anhydre, ce qui est [illegible] calcul, car l'acide lactique contient 5 atomes d'[illegible] 6 atomes de carbone. La nouvelle combinaison [illegible] 1 atome d'oxigène de moins, et il lui manque [illegible] mes d'hydrogène; 2°. une combinaison d'éther [illegible] l'urée, égale à (C[illegible]H[illegible]O + CO[illegible]) + (CO [illegible] N[illegible]H[illegible]). C'est cette dernière formule que *Dumas* croit la plus probable, [illegible] son corps en conséquence. En simplifiant cette formule [illegible] EOCO[illegible] + CON[illegible]H[illegible], pour la comparer à celle de l'éther [illegible] chloro carbonique, on trouve que ces deux formules [illegible] un nouvel éther inconnu jusqu'à présent, savoir l'éther carbonique, qui, dans le premier corps, est combiné à [illegible]

phosgène, et, dans le second, à de l'urée. La formation de l'urée provoquée par l'action de l'ammoniaque, est due à la transformation d'un double atome d'ammoniaque en ammonium, effectuée par le chlore du phosgène, aux dépens d'un autre atome double d'ammoniaque. Ce dernier se convertit ainsi en N^2H^4, c'est-à-dire en amide, et remplace le chlore dans la nouvelle combinaison. Cette manière d'envisager l'action de l'ammoniaque, dans la production du nouveau corps, paraît être favorable à l'admission des formules $EOCO^2+COCl^2$ et $EOCO^2+CON^2H^4$, et l'on peut dire que dans la première un double atome d'amide est substitué à 1 double atome de chlore pour former la dernière. Il est en outre évident que les deux corps pourraient aussi contenir de l'éther oxalique, combiné dans le premier, avec 1 double atome de chlore, et dans la dernière substance, avec 1 atome double d'amide.

Conjointement à ses expériences sur ces corps, *Dumas* soumit l'éther oxalique à une nouvelle analyse. Il en trouva la même composition que celle qu'il avait déjà déterminée en commun avec *Boullay* (1) savoir : $C^4H^{10}O+C^2O^3=EOC^2O^3$. Quelque temps auparavant *Liebig* (2) publia ses observations sur les réactions de l'ammoniaque sur cet éther. On sait que *Bauhof* (3) avait déjà trouvé long-temps avant, que cet éther, traité par de l'ammoniaque caustique liquide, produisait un sel particulier de nature inconnue. *Dumas* et *Boullay* firent passer du gaz ammoniaque dans de l'éther oxalique et obtinrent ainsi un sel qu'ils prirent pour de l'oxalovinate d'ammoniaque. Le sel de *Bauhof* leur étant inconnu, ils n'en firent pas mention, et on regarda à tort le sel obtenu par *Dumas et Boullay* comme identique avec le corps de *Bauhof*. Mais *Liebig* fit voir que cette opinion est erronée et que le sel de *Bauhof* est tout simplement de l'oxamide dans lequel l'éther oxalique

---

(1) Annal. de Chim. XXXVII. p. 21.
(2) Ibid. LV. p. 125.
(3) Journ. de Schcolig. XIX. 308.

se trouve converti de telle façon, que 1 atome double d'ammoniaque perd 1 atome double d'hydrogène, et que l'acide oxalique, de 1 atome de l'éther, abandonne 1 atome d'oxigène, qui forme de l'eau avec l'hydrogène mis à nu. Il reste alors CNH^2, ce qui est la formule de l'oxamide. Mais l'éther séparé de l'acide oxalique, et l'eau produite se trouvant à l'état naissant, sous l'influence d'un alcali, se combinent comme il arrive ordinairement en pareille circonstance, et forment un atome d'alcool, $C^4H^{12}O^2$=EO,H^2O. *Liebig* prouva de plus qu'en faisant passer l'oxamide en vapeurs par un tube incandescent de deux pieds de longueur, on obtient une quantité assez notable d'urée, accompagnée de carbonate d'ammoniaque, d'acide hydrocyanique et d'oxide de carbone. Vraisemblablement cette décomposition consiste en deux décompositions indépendantes l'une de l'autre, comme cela arrive souvent. La première serait en oxide de carbone et urée =CON^2H^4, parce que l'oxamide, en perdant 1 atome d'oxide de carbone, donne 1 atome d'urée, et enfin la seconde serait en carbonate d'ammoniaque et acide hydrocyanique. *Liebig* trouva, au contraire, qu'en faisant passer du gaz ammoniaque aussi sec que possible, dans de l'éther oxalique anhydre, on n'obtient que très peu d'oxamide, et principalement de l'éthéroxalate d'ammoniaque. Ce dernier se forme sans aucune trace d'oxamide, si l'on sature de l'alcool anhydre avec du gaz ammoniaque sec, en y dissolvant ensuite l'éther oxalique, et faisant cristalliser la dissolution par l'évaporation. Ce sel se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, se fond aisément et se laisse distiller sans altération. Les éthéroxalates à base autre que celle d'ammoniaque, s'obtiennent facilement, en substituant une autre base à l'ammoniaque.

Oxaméthane.

Dumas a également étendu ses recherches sur ce sujet, et il est parvenu à des résultats différents en partie de ceux de *Liebig*. Il constata la formation de l'oxamide par l'ammonia-

que liquide et l'éther oxalique, observée par *Liebig*; au contraire, en traitant de l'éther oxalique par l'ammoniaque sèche, il n'obtint pas d'oxalovinate d'ammoniaque, mais un sel particulier, découvert par *Liebig*. La substance obtenue par *Dumas* est parfaitement identique avec celle que ce chimiste avait déjà analysée antérieurement, en commun avec *Boullay* (1), et elle consiste, d'après l'hypothèse de *Dumas*, en 2 atomes d'acide oxalique, 1 atome d'éthérine et 1 atome d'ammoniaque, que l'on peut envisager comme combinés ensemble $=C^4H^8C^2O^3+N^2H^6C^2O^3$, c'est-à-dire, ce corps constitue un les double anhydre, de 1 atome d'oxalate d'éthérine et 1 atome d'oxalate d'ammoniaque. Quand on ajoute à chacun de ces sels 1 atome d'eau, il en résulte le sel de *Liebig*, composé de 1 atome d'oxalate d'éther et 1 atome d'oxalate d'oxide d'ammonium. Dans la supposition que cette substance soit composée d'acide oxalique, d'ammoniaque et d'éthérine, *Dumas* lui a donné le nom *d'oxaméthane*.

Mitscherlich (1) a aussi analysé cette substance, et les résultats coïncident avec ceux de *Dumas*, ce qui est d'autant plus important, qu'il se trouve une faute d'impression dans l'analyse de *Dumas*. Les expériences de ces deux chimistes donnent les nombres suivants :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.........	41,50	8	41,4
Hydrogène.......	6,06	14	5,9
Azote...........	11,81	2	11,9
Oxigène.........	40,63	6	40,8.

Mitscherlich observe que la composition de ce corps se rapporte à celle de l'éthéroxalate d'ammoniaque, comme l'oxamide à l'oxalate d'ammoniaque, et il lui donne, par con-

(1) Annal. de Chim. XXXVII. 21.

séquent, le nom d'*éthéroxamide*. *Dumas* s'accorde avec *Mitscherlich* en tant qu'il envisage de préférence cette combinaison comme étant composée d'un atome d'oxamide et d'un atome d'éther oxalique, comme le fait voir le tableau suivant :

1 atome d'oxamide......	$2C + 4H + 2N + 2O$
1 atome d'acide oxalique..	$2C + 3O$
1 atome d'éther........	$4C + 10H + O$
	$8C + 14H + 2N + 6O$

Je dois pourtant faire remarquer que la dénomination proposée par *Mitscherlich* me semble préférable. La formule simplifiée est donc la suivante $EOC^2O^3 + CON^2H^4$. La formation de cette substance s'explique alors aisément : l'oxamide se combine à l'état naissant avec l'éther oxalique avec lequel il se trouve en contact.

Éthéroxalate de potasse.

Liebig n'a pas analysé l'éthéroxalate d'ammoniaque qu'il a découvert; la composition de ce corps ne pouvait donc être supposée que théoriquement. L'analyse de l'éthéroxalate de potasse publiée par *Mitscherlich* (1), est donc d'un grand intérêt; elle donne $EOC^2O^3 + KOC^2O^3$ sans eau de cristallisation, ce qui est en harmonie avec la supposition théorique. *Mitscherlich* (2) prépare ce sel en dissolvant de l'éther oxalique dans l'alcool anhydre, et y ajoutant ensuite une quantité d'hydrate de potasse dissoute dans l'alcool anhydre, et suffisante pour neutraliser la moitié de l'acide oxalique contenu dans l'éther. Par une plus forte addition de potasse, ce dernier se transforme avec l'éther oxalique, en oxalate de potasse et alcool. Le nouveau

(1) Poggend. Ann. XXXIII. 332.
(2) Voyez son Traité de Chimie, deuxième édit. I. 644.

sel étant insoluble dans l'alcool, se précipite en feuillets cristallins; on les recueille sur un filtre, les lave par l'alcool anhydre, et les dissout ensuite dans de l'alcool aqueux. Il reste de l'oxalate de potasse indissous, et par l'évaporation spontanée, on obtient le sel à l'état cristallisé, quoique difficilement; il ne s'altère pas à une température inférieure à 100°; du reste, il est très peu stable. L'addition d'une base quelconque, même faible, ou d'un sel de chaux, ou d'un oxide métallique, par exemple, d'oxide de cobalt, de plomb, de cuivre, occasione peu à peu la formation d'un oxalate et la séparation de l'éther sous forme d'alcool. Le meilleur procédé pour préparer les autres sels de cet acide, consiste à précipiter le sel de potasse, dissous dans l'alcool aqueux, par l'acide sulfurique ou l'acide hydrofluosilicique, et à saturer l'acide, devenu libre, par le carbonate de baryte ou le carbonate de chaux. Les sels de ces bases cristallisent lorsqu'on évapore jusqu'à consistance syrupeuse; on les décompose ensuite par des sulfates neutres. Si l'on essaie de saturer l'acide libre, par exemple, en employant l'oxide de cuivre, on n'obtient qu'un oxalate. Il est impossible de concentrer l'acide par l'évaporation, ni sur le bain marie, ni dans le vide, la solution de cet acide ne laissant alors qu'un résidu d'acide oxalique cristallisé.

Sels éthérés.

Dans un des Annuaires précédens, j'ai mentionné les analyses de *Zeise*, d'une nouvelle série de sels doubles de platine, et qu'il a nommés *sels éthérés*. Ce chimiste a trouvé que ces combinaisons intéressantes contiennent un chlorure double de platine ordinaire, uni à une combinaison de 1 atome de chlorure de platine et 1 atome d'éthérine, $=PlCl^2+C^4H^8$. Mais depuis, les hypothèses sur la composition de l'éther, ayant été développées plus nettement, et les chimistes conduits à admettre que les combinaisons éthérées avec les acides et les sels ne contiennent ni de l'éthérine ni de l'huile de vin, mais tout simplement de l'éther proprement dit, *Liebig* a soumis les

analyses de *Zeise* à un nouvel examen. Il a démontré que les sels éthérés, tels qu'on les obtient, fournissent, par la décomposition, un liquide oxigéné, sentant l'éther, mais composé en majeure partie d'eau. Il en résulte incontestablement que ces sels doivent contenir de l'oxigène. Par la comparaison des résultats analytiques de *Zeise*, surtout des nombres pour le carbone et l'hydrogène, et par la recherche des moyennes de 5 analyses, dans lesquelles la quantité de carbone avait été déterminée, et enfin, par le calcul des nombres moyens de 6 analyses, dans lesquels l'hydrogène avait été dosé, on aperçoit une perte de 2 1/2 pour cent. Si cette perte consistait en oxigène, le sel éthéré de potasse aurait la composition suivante :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Platine................	51,179	2	51,89
Chlore................	18,363	4	18,62
Chlorure de potassium..	20,059	1	19,62
Carbone..............	6,662	4	6,44
Hydrogène............	1,314	10	1,31
Oxigène..............	2,420	1	2,10.

D'après cela, on voit clairement que ces sels contiennent 1 atome d'éther$=C^4H^{10}O=$Eo, et qu'on peut, conséquemment, représenter leur composition par la formule $(KCl^2+PtCl^2)+(PtCl^2+Eo)$. Le but de *Liebig* était de prouver que l'oxide du radical C^4H^{10}, savoir : l'éthyle y est contenu et non pas la combinaison C^4H^8, ou l'huile de vin ayant en vue de renverser ainsi les objections qu'on avait tirées de la constitution de ces sels contre la théorie de l'éther, et que *Dumas* cherchait à faire servir à l'appui de la sienne.

Dumas (1) a encore publié à ce sujet une série de recherches fort remarquables, dont la science lui sera toujours re-

(1) Annal. de Ch. et de Phys. LVI. 113.

connaissante. Néanmoins, avant de décrire les résultats auxquels il est arrivé, je m'arrêterai un instant à l'introduction de son mémoire, parce qu'elle me concerne personnellement. *Dumas* commence par répéter l'hypothèse qu'il a déjà fait connaître, que le gaz oléfiant, analogue à l'ammoniaque, joue le rôle d'une base, dont l'éther et l'alcool sont les hydrates; que cette base forme, en outre, avec les hydracides, des sels anhydres, et qu'enfin elle peut donner, avec les oxacides, des sels qui contiennent un atome d'eau. Il continue ensuite en ces termes : « M. *Berzelius*, après avoir repoussé, pendant » long-temps, toute interprétation de ce genre, s'est enfin » laissé vaincre par l'évidence des faits, et il désigne aujour- » d'hui, sous le nom de formules rationelles, des formules » analogues à celles que nous avons proposées. Mais parmi » les deux opinions qui s'étaient offertes à notre esprit et » que nous avions comparées dans notre Mémoire, il préfère, » en la développant, celle que nous avons abandonnée, et re- » jette celle que nous avons admise. » Ce passage, qui se rapporte aux idées que j'avais émises sur la composition des atomes organiques, dans mon rapport pour 1834, en parlant des progrès de la chimie végétale, contient quelques erreurs, que je me sens obligé de signaler. Je n'entends pas par-là l'imputation d'avoir rejeté depuis long-temps toutes les théories sur les compositions organiques, imputation de laquelle je ne juge nullement nécessaire de me disculper (1). Mais je

(1) *Dumas* paraît avoir l'intention sérieuse de vouloir démontrer le peu de portée de mes vues sur la composition des corps organiques. Car, à propos de la discussion sur la composition organique, dans son Traité de Chimie, il cherche d'abord à prouver combien était erronée l'opinion de certains minéralogistes, qui prétendent que les minéraux n'étaient autre chose que des combinaisons chimiques ordinaires, et il poursuit en ces termes : « M. *Berzelius*, qui eut » si long-temps à combattre ces opinions, et qui en a si habilement » triomphé, en ce qui concerne les espèces minéralogiques, s'est lui- » même laissé préoccuper à l'égard de la chimie organique, ce me » semble, précisément par le système d'idées qu'il avait déjà ren-

veux seulement parler de ces deux assertions, 1°. que *Dumas* et *Boullay* auraient déjà introduit avant moi les formules rationelles que j'ai données; et 2°. que j'adoptais de préférence ce qu'ils auraient rejeté. Je proposai le choix entre deux hypothèses : l'une (1) exprimant par E un radical C^4H^8 donne pour l'éther la formule $E+H^2O$ (2); l'autre, désignant par Ae $=C^2H^5$, donne, pour ce corps, l'expression AeO. La première de ces manières de voir, qui représente l'éther comme une combinaison d'hydrogène carboné et d'eau, avait déjà été développée par *Gay-Lussac* avant que le nom de *Dumas* eût été mentionné dans les Annales de la Science, comme d'ailleurs ce dernier le reconnaît aussi en termes généraux. C'est cette hypothèse que j'ai adoptée pour expliquer la composition de l'éther dans mon Traité de Chimie organique, imprimé encore avant que le beau travail de *Dumas* et *Boullay*, sur les éthers composés, fût publié.

La seconde formule, qui nous peint l'éther comme composé de 2 atomes, d'un radical C^2H^5 combinés à 1 atome d'oxigène, nous montre dans les divers éthers des combinaisons anhydres, composées du radical C^2H^5 avec un halogène, ou bien de 1 atome de l'oxide de ce radical avec un atome d'un oxacide. Quant à cette seconde théorie, je dois observer que dans le mémoire de *Dumas* et *Boullay*, sur les éthers et leur formation, on ne trouve pas un seul mot qui puisse se rapporter à cette expression de la constitution de l'éther. Pour quiconque voudra s'en convaincre, il suffit de relire le travail fait en commun par *Dumas* et *Boullay* (3). Le fait est, que je considère l'opinion émise par eux, comme la moins vraisemblable; mais il n'est pas moins vrai, et ce que je viens de dire

---

» versé dans ce cas particulier. » Je m'abstiens de toute observation ultérieure à l'égard de ces allégations.

(1) Ibid. p. 192.

(2) Ibid. p. 196.

(3) Annal. de Chim. et de Ph. XXXVI. 15. Oxbris : Poggend. Annal. XII. 430.

le prouve assez, que la manière de voir développée par moi, dans l'ouvrage désigné ci-dessus, n'a été ni examinée avec soin, ni rejetée par eux, puisqu'ils ne se prononcent pas à cet égard, et n'en ont probablement pas eu la même idée.

Chloroforme.

Dumas a d'abord analysé la liqueur que *Liebig* (1) et *Soubeiran* (2), chacun en particulier, avaient déjà examiné, et que *Liebig* avait trouvé composé de 2 atomes de carbone et de 5 atomes de chlore. *Dumas* a obtenu les résultats suivants :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.........	10,08	2	10,24
Hydrogène.......	0,84	2	0,83
Chlore	89,08	6	88,93.

Ce qui donne la formule $= C^2H^2Cl^6$. Le poids spécifique du gaz de cette substance est $= 4,199$. La somme des densités des parties constituantes, divisée par 2, donne 4,113; elles y sont ainsi condensées à moitié. *Dumas* a trouvé que les alcalis caustiques concentrés, décomposent cette combinaison en formiate de potasse et chlorure de potassium, et, comme l'acide formique consiste en $C^2H^2O^3$, il est évident que cette substance est à l'acide formique ce que le chlorure de phosphore liquide est à l'acide phosphoreux. Ainsi le nom de chlorure formique lui eût été bien approprié; mais, ayant remarqué qu'elle ne possédait pas de réaction acide, cette circonstance lui rappela les idées ingénieuses de *Dulong*, sur les acides hydratés, et il la nomma *chloroforme*. La dénomination de *formochloride* me semble plus convenable.

---

(1) Annal. de Chim. XLIX. 146.
(2) Ibid. XLVIII. 131.

Formobromide.

Le *bromoforme* est le bromure formique correspondant, ou le *formobromide*. Il a été découvert par *Löwig*, sauf la proportion d'hydrogène, que ce dernier n'avait pas aperçue. *Dumas* a obtenu les mêmes résultats que *Löwig*, c'est-à-dire 5,44 de carbone, 0,47 d'hydrogène, et 94,09 de brôme $= C^2H^2B^6$. On obtient cette substance en traitant le bromure de calcium par de l'alcool faible ou de l'esprit acétique.

Formoiodide.

Formoiodide, iodure formique, iodoforme. Cette combinaison fut découverte par *Sérullas* (1), qui l'obtint en mêlant une dissolution alcoolique d'iode à une dissolution également alcoolique de soude. Il l'a trouvé composé de 3,12 de carbone, 0,26 d'hydrogène, et 96,62 d'iode $= C^2H^2I^6$. La petite proportion d'hydrogène contenue dans la substance, rendait cette analyse douteuse. *Mitscherlich* (2) l'a donc rejetée, mais il a obtenu les mêmes résultats. Ce dernier chimiste, qui, comme je le montrerai plus tard, apporte une attention particulière à ce qui est séparé pendant une combinaison, et une attention peut-être exagérée à ce qui reste, nomme ce corps *iodéthéride*, parce que ce corps est composé de 1 volume de gaz oléfiant et de 4 volumes de gaz iode, de telle façon, que 1 volume de gaz iode et 1 volume de gaz hydrogène, sont séparés comme acide hydroiodique.

Le formobromide, aussi bien que le formoiodide, traités par la potasse caustique bouillante, se changent en formiate de potasse et en bromure ou iodure de potassium, quoique lentement.

---

(1) Annal. de Chimie. XX. p. 163.
(2) Poggend. Annal. XXXIII. 334.

Chloral.

Le chloral, découvert par *Liebig* (1), qui lui a assigné la formule $9C+12Cl+4O$, a été aussi étudié par *Dumas*. Ce dernier a enseigné quelques précautions pour en faciliter la préparation et la purification. On peut ajouter à ce que *Liebig* a déjà fait connaître sur ce corps, que le poids spécifique de sa vapeur est $=5,13$ à $0°C$, et a une pression de $0,760^{mm}$. Les analyses de *Dumas* ont donné les résultats suivants :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.......	16,61	4	16,6
Hydrogène.....	0,79	2	0,7
Chlore........	71,60	6	71,9
Oxigène.......	11,00	2	10,8.

La formule empirique pour ce corps est donc $C^4H^2Cl^6O^2$. La somme des poids spécifiques des élémens constituans, divisée par 4, donne 5,061; ainsi le chloral contient ces gaz, condensés à 1/4 de leur volume primitif. Si l'on essaie d'établir pour cette combinaison une formule rationelle, on obtient $C^2H^2Cl^6+2CO$, ou 1 atome de formochloride et 2 atomes d'oxide de carbone ou d'un corps composé de 2 atomes de carbone et de 2 d'oxigène. En y ajoutant 1 atome d'oxigène et 2 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire les élémens de l'eau, nous avons de l'acide formique $=C^2H^2O^3$. On comprend alors aisément la réaction des alcalis avec le chloral, que *Liebig* a observé, et par laquelle il se forme du chloroforme et un formiate. *Dumas* a montré que les quantités obtenues par *Liebig*, s'accordent parfaitement avec son analyse.

Dumas a trouvé le chloral, hydraté et cristallisé, composé de 1 atome de chloral et 2 atomes d'eau. Il a aussi dé-

(1) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. p. 146.

terminé le poids spécifique de cet hydrate sous forme gazeuse, et a obtenu 2,76; il consiste donc en 1/2 volume de chloral, et 1/2 volume de vapeur d'eau sans condensation.

Le corps insoluble qu'on obtient par l'action de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu sur le chloral, a été aussi examiné par *Dumas*. *Liebig* le regardait comme isomérique avec l'hydrate de chloral. En effet, quand on le soumet à la distillation, il se comporte d'une manière analogue. Il se volatilise sans fondre entre +150° et +200°, et ce qui se condense, devient liquide et cristallise comme l'hydrate de chloral. Le résultat de l'analyse est :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone...........	17,75	12	17,62
Hydrogène.........	1,10	8	0,96
Chlore.............	67,74	16	67,98
Oxigène...........	13,41	7	13,44.

Ainsi, pour que ce soit de l'hydrate de chloral, on aurait toujours 1 pour cent de chlore, et 1/2 pour cent de carbone de trop. *Dumas* n'a posé aucune formule rationelle pour cette substance; il se contente d'ajouter qu'elle correspond à 3 atomes de chloral, dans lesquels 2 atomes de chlore ont été substitués par 1 atome d'eau.

Ce chimiste a aussi essayé de donner une théorie sur la formation du chloral, au moyen de l'alcool, savoir : au commencement, 1 atome d'alcool est décomposé par 4 atomes de chlore. Ces 4 atomes de chlore, se combinant à 4 atomes d'hydrogène de l'alcool, forment 4 atomes d'acide hydrochlorique. Il reste alors de l'alcool moins 4 atomes d'hydrogène $= C^4H^8O^2$, ce qui est la formule de l'éther acétique. Par l'action prolongée du chlore, cet éther est décomposé, et 12 atomes du premier agissent sur 1 atome du second; 6 atomes de chlore se combinent à 6 atomes d'hydrogène, et se dégagent comme acide hydrochlorique. Ce qui reste de l'éther acétique, c'est-à-dire, $C^4H^2O^2$ se combine à 6 atomes de chlore,

et forme ainsi du chloral. Cette explication conduit certainement à une conclusion nette; cependant elle n'est pas pour cela juste, au moins elle ne nous donne aucun éclaircissement sur la formation du corps nommé éther muriatique pesant, que l'eau sépare d'un alcool, saturé de chlore, jusqu'à un certain point.

Éther chlorique.

Dumas a encore étudié l'éther chlorique ou la liqueur éthérée, produite par la combinaison du chlore avec le gaz oléfiant. Voici son résultat :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone..........	24,80	1	24,65
Hydrogène........	4,13	2	4,03
Chlore...........	71,07	1	71,32.

Ce corps donne donc la formule CH^2+Cl, d'après laquelle on l'envisageait depuis long-temps, jusqu'à ce que *Liebig* et *Morin* fussent arrivés à un autre résultat. *Dumas* termine son mémoire par diverses spéculations théoriques sur la décomposition des substances organiques par l'influence des réactifs; quant aux détails, je renvoie à son mémoire même.

Mercaptan.

Liebig (1) a donné un nouveau procédé pour la préparation du mercaptan. Il sature d'hydrogène sulfuré une dissolution de potasse caustique du poids spécifique de 1,28 à 1,30, la mêle à un volume égal d'une dissolution de sulfovinate de chaux de la même force, et distille au bain marie, avec la précaution de refroidir fortement les produits. Il les rectifie alors sur du mercaptide de mercure, et les prive d'eau par

---

(1) Annal. des Pharm. XI. 14.

le chlorure de calcium. Le mercaptan est alors pur; à +21°, il a un poids spécifique de =0,835. *Zeise* indique son point d'ébullition comme étant entre +62° et 63°. *Liebig* l'a trouvé à 36°,2 à une pression de 27'' 7''' de mercure, température qui est restée constante pendant tout le temps. *Liebig* croit que l'inexactitude de la donnée de *Zeise* provient d'une transposition de chiffres. Pour plus de sûreté, il analysa aussi le mercaptan, et obtint:

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone..........	39,26	4	39,050
Hydrogène........	9,63	12	9,563
Soufre...........	51,11	2	51,386

ce qui est tout-à-fait la composition du mercaptan, telle que *Zeise* l'a déterminée. *Liebig* remarqua qu'une goutte de cette substance, versée à l'extrémité d'un tube, et agitée ensuite dans l'air, donna naissance à une masse feuilletée et butyreuse. Il la considère comme du mercaptan solidifié par sa propre évaporation. Cette masse solide se fondit vite et s'évapora ensuite; mais le mercaptan étant encore liquide à —21°, d'après les expériences de *Zeise*, il serait possible que c'eût été simplement de la glace déposée par suite de la condensation et de la congélation des vapeurs d'eau, de l'air, à la surface du tube, refroidi par l'évaporation du mercaptan; de même qu'on obtient de la glace en versant de l'éther sur un peu de coton qu'on agite vivement. *Liebig* trouva que le mercaptide de mercure est soluble dans 12 à 15 parties d'alcool à 80 pour cent bouillant, et qu'il se dépose par le refroidissement en lamelles molles, transparentes et brillantes, qui, à l'état sec, présentent l'éclat de l'argent poli. Ces cristaux se fondent à +85° en une masse claire, possédant à peine une teinte jaune. *Liebig* pense que le meilleur moyen d'obtenir ce sel pur, est de faire cristalliser le sel impur dans l'alcool bouillant. Si l'on fait passer des vapeurs de mercaptan sur de l'oxide de cuivre chauffé, mais non incandescent, il se forme

de l'eau et du mercaptide de cuivre, ce dernier, sous forme d'une masse saline blanche. D'après *Liebig*, la formule rationelle, pour les mercaptures, en désignant par M, 1 atome de métal est égal à $C^4H^{10}S + MS$, c'est-à-dire 1 atome de sulfure métallique et 1 atome de sulfure d'éthyle.

Xanthure de potassium.

Zeise (1) a publié une analyse de Xanthure de potassium dont voici les résultats :

	Analyse.	Atomes	Calcul.
Potassium......	24,2867	1	24,3062
Soufre........	39,5760	4	39,9217
Carbone........	22,5650	6	22,7537
Hydrogène......	3,1153	10	3,0957
Oxigène........	10,4570	2	9,9226.

On en déduit bien la formule $KS + 2CS^2 + Eo$; mais sans en pouvoir décider le mode de combinaison des divers membres.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

Esprit de bois.

Dumas et *Péligot* (2) ont entrepris sur l'esprit de bois, des recherches qui, dans le cas où les résultats s'en trouveront constatés, comme il est à présumer d'un travail de chimistes aussi distingués, seront assurément, après celle de *Wöhler* et *Liebig*, sur l'huile d'amandes amères, le plus beau travail qui ait jamais été fait dans la chimie végétale.

D'après ces chimistes, on obtient l'esprit de bois en recti-

(1) Poggend. Annal. XXXII. 305.
(2) L'Instit. 1834. nos 78, 79 et 80.

fiant l'acide pyroligneux impur, et recueillant de chaque hectolitre obtenu, seulement les 10 premiers litres. On soumet ces derniers à une nouvelle rectification, comme cela a lieu pour l'eau-de-vie ordinaire; finalement, on le distille sur de la chaux vive. L'esprit de bois impur, que l'on retire des fabriques, contient une huile volatile, de l'acétate d'ammoniaque et une substance qui brunit à l'air. L'esprit de bois est pur quand il ne brunit plus à l'air, se mêle à l'eau en toutes proportions, sans se troubler, n'exerce plus de réaction sur le tournesol, et ne précipite pas en noir le nitrate de protoxide de mercure. Il peut encore contenir de l'eau, dont on le sépare par une nouvelle rectification sur de la chaux. Ce procédé pour la préparation de l'esprit de bois, doit éveiller des soupçons dans l'esprit de quiconque a poursuivi l'histoire de ce corps depuis sa découverte, que ce produit ait pu être confondu avec deux autres corps qui, quoique d'une grande ressemblance, diffèrent pourtant entre eux, les uns, qui ont décrit l'esprit de bois, disent qu'il ne se dissout pas complètement dans l'eau, et les autres, qu'il se mêle en toutes proportions avec elle. *Reichenbach* écarta ces discordances par la découverte de la mésite, substance qui paraît avoir été inconnue à *Dumas* et *Péligot*. La mésite ne se mêle pas en toutes proportions avec l'eau, ce qui est pourtant le cas pour l'esprit de bois comme pour l'alcool. Une solution de mésite dans de l'esprit de bois, dans laquelle ce dernier se monte à 2 ou 3 fois le poids de la première, ne se trouble pas, quand on l'étend d'eau. Mais en saturant la solution de chlorure de calcium, la mésite se sépare de l'esprit de bois, et l'on obtient une solution épaisse de chlorure de calcium dans de l'esprit de bois, dans laquelle surnage un liquide plus léger, contenant aussi du chlorure de calcium et possédant une odeur agréable, faiblement éthérée; c'est là mésite. *Dumas* et *Péligot* n'en font aucune mention, et certainement, si ces chimistes en avaient connu l'existence, ils eussent indiqué la manière de l'en séparer; car il est peu probable que cette séparation puisse se faire, sur de la chaux vive. Dans l'intention de préparer une certaine portion d'es-

prit de bois pur, je pris un esprit de bois fabriqué par MM. *Pasch* et *Cantzler*, dont je me sers dans le laboratoire, pour alimenter les lampes, et j'observai avec étonnement que le produit, qui avait presque atteint la densité indiquée par *Liebig*, pour l'esprit de bois, se partagea en deux couches, lorsque je l'eus saturé de chlorure de calcium. La couche supérieure, constituant environ 1/3 de toute la masse, ressemblait parfaitement à un échantillon de mésite, que M. *Reichenbach* avait eu la complaisance de m'envoyer. Je dois aussi faire remarquer que je reçus, il y a quelque temps, de l'esprit de bois de la fabrique de *Hermann* à *Schönebeck*, en Prusse, dans lequel le chlorure de calcium ne sépara pas de mésite. Si la mésite ne se forme pas toujours dans cette occasion, il serait bien possible que *Dumas* et *Péligot* eussent travaillé sur de l'esprit de bois pur de mésite, ce qui, dans le cas contraire, n'est guère possible. On sent que cette circonstance jette quelques doutes sur les beaux résultats de ces chimistes, c'est-à-dire qu'on ne sait pas si le corps avec lequel ils ont préparé les éthers décrits, a été de l'esprit de bois ou de la mésite.

D'après ces chimistes, l'esprit de bois est un alcool, ou plutôt un corps analogue à l'alcool, composé de 1 atome d'hydrogène carboné et de 2 atomes d'eau, et dont l'hydrogène carboné renferme 2 atomes de carbone pour 4 atomes d'hydrogène. Ils considèrent ce carbure d'hydrogène comme étant une de ces modifications isomériques (proprement polymériques), qui ont la même composition que le gaz oléfiant. Ce corps, dont l'existence positive n'est pas prouvée, comme nous allons voir plus tard, a néanmoins reçu un nom, savoir celui de *méthylène*, dérivé de *methy*, liquide spiritueux, et de *hyle*, bois. Cette dénomination est impropre; qu'on la fasse dériver du mot allemand meth (mjod), ou du grec μεθυ, et sans compter que le nom devrait être plutôt méthyle, et que les auteurs auraient dû prendre le mot ὑλη dans son acception véritable, savoir : *matière* ou *substance*. Cette dénomination exprime un radical de vin, et non pas un vin de bois de chauffage,

comme proprement l'esprit de bois doit être envisagé. Avant de continuer, il me faut cependant indiquer la nomenclature que j'ai proposée, en remplacement de celle de *Dumas* et *Péligot*, qui ne convient pas à la langue suédoise, et qui ne présente pas non plus l'explication franche de ces phénomènes. Attendu qu'il est vraisemblable que l'on parviendra à découvrir encore d'autres corps analogues à l'alcool ou à l'esprit de bois, on pourra désigner cette classe de corps par le nom d'alcool ; ainsi les deux espèces connues se nommeront alcool vineux et alcool ligneux. Les dénominations d'esprit de vin et d'esprit de bois, désignent le mélange de ces alcools avec l'eau. Il est évident que lorsqu'on n'indique pas le nom de l'espèce, on entend parler de l'alcool vineux ou de l'esprit de vin. De la même manière, nous pouvons employer le mot d'éther pour désigner les espèces de ce corps ; ainsi les mots éther vineux, éther ligneux, conviendront aux espèces connues. Les dénominations d'éther nitreux et d'éther acétique, doivent être remplacées par celles de nitrate d'éther ligneux, nitrite d'éther vineux, acétate d'éther ligneux, formiate d'éther vineux. De même, on peut se servir des expressions suivantes, quoiqu'elles ne s'accordent pas avec la théorie : hydrochlorate d'éther vineux, hydrochlorate d'éther ligneux; mais je préfère dire : chlorure d'éther vineux, iodure d'éther ligneux. En tout cas, je suppose qu'une nomenclature encore plus scientifique deviendra un jour indispensable, on pourra alors donner aux radicaux des éthers, des noms particuliers. Celui de l'éther vineux C^4H^{10}, se nommera *éthyle*, celui de l'éther nouveau, *méthyle*, et les espèces éthérées rappelleront, par exemple, oxalate d'oxide d'éthyle, acétate d'oxide de méthyle, bromure d'éthyle, iodure de méthyle, etc., etc. Je crois convenable de faciliter la conception d'une série de faits nouveaux, par des dénominations, qui rappellent les choses déjà connues, de manière que les faits et les mots ne soient pas les uns et les autres nouveaux. Quand une fois ces faits se trouvent parfaitement constatés, on peut établir une nomenclature plus rigoureuse.

Alcool ligneux.

Alcool ligneux, bi-hydrate de méthylène. C'est un liquide incolore et très-fluide, d'une odeur particulière, d'abord aromatique et spiritueuse, et analogue à celui de l'éther acétique. Il brûle avec flamme, comme l'alcool, bout à 66°,5 à une pression de 0,761^{mm}; à + 20°, sa densité est de 0,798; le poids spécifique de sa vapeur est de 1,120. Il se laisse difficilement distiller, parce qu'il donne constamment des secousses, même dans le bain-marie, de sorte qu'il est en partie lancé dans le récipient, soit qu'on le distille seul, soit avec de la chaux. On peut remédier à cet inconvénient, en versant un peu de mercure dans la cornue; l'opération se fait ensuite avec uniformité. Ce corps se compose de 37,97 de carbone, 12,40 d'hydrogène, et de 49,63 oxigène. Ces nombres sont le résultat du calcul, d'après la formule $2C+8H+2O$; les résultats des expériences ne se trouvent pas indiqués. En nous réglant sur le poids spécifique de la vapeur, un volume en contient par conséquent 2 volumes d'hydrogène, 1/2 volume de carbone, et 1/2 volume d'oxigène. La théorie donne la formule $C^2H^4+2H^2O$ (1).

En partant de la vue qui admet l'éther comme un oxide d'un radical composé, l'alcool ligneux est donc un oxide particulier $=C^2H^8+2O$, ou bien $=(C^2H^6O)+H^2O$, savoir : l'hydrate d'un éther qui possède la même composition en centiè-

(1) Quand on compare ce résultat à celui de *Liebig*, on trouve qu'ils diffèrent beaucoup l'un de l'autre. L'esprit de bois de *Liebig* bout à + 60, est d'une densité de 0,804 à + 18°, et contient 54,75 carbone, 10,75 hydrogène, et 34,50 oxigène $=C^2H^5O$. Les différences peuvent naturellement être attribuées à une certaine quantité de mésite, mais on ne saurait décider lequel des deux alcools examinés contenait de la mésite, quoique le point d'ébullition inférieur de l'alcool ligneux de *Liebig*, fasse présumer un contenu de cette substance qui bout à +75°. Nous devons attendre du zèle de *Liebig* et de son amour de la vérité, une rectification à cet égard.

mes que l'alcool ordinaire, mais un poids atomique seulement moitié. Lorsqu'on envisage l'alcool ligneux sous un autre point de vue, mais dont les deux chimistes ne font aucune mention dans leur mémoire, il correspond à l'alcool ordinaire $=C^4H^8+2H^2O$, dans lequel la moitié de carbure d'hydrogène est éloignée, et il est évident que dans les deux espèces d'alcool, un carbure d'hydrogène de même composition se trouve combiné à 2 atomes d'eau. Dans l'alcool vineux, ce carbure d'hydrogène possède l'atome 2 fois plus grand que dans l'alcool ligneux.

L'alcool ligneux s'oxide au contact de l'air, par le platine très-divisé, en général dans les mêmes circonstances que l'alcool ordinaire. Mais ce dernier forme alors de l'acide acétique, tandis que l'alcool ligneux produit de l'acide formique. La formule de l'alcool ligneux nous fait voir, au premier abord, que 4 atomes d'oxigène se trouvent absorbés, et qu'il se forme 1 atome d'acide formique hydraté et 2 atomes d'eau. L'alcool ligneux porte également le platine au rouge. Le chlore exerce une action lente sur l'alcool ligneux; il s'y forme deux liquides, d'une volatilité différente. Le liquide, moins volatil, produit, avec l'ammoniaque, une combinaison cristalline. Distillé avec du chlorure de chaux et de l'eau, l'esprit de bois se convertit avec facilité en formochloride. Les acides forment, avec lui, des éthers; les alcalis caustiques s'y dissolvent, et les solutions se colorent peu à peu. Il forme, avec la baryte, une combinaison particulière, en s'échauffant pendant qu'il en dissout une grande quantité; quand la solution est distillée dans le bain-marie, on obtient un produit qui n'a ni l'odeur, ni la composition de l'alcool ligneux. Il produit, avec le sulfure de carbone et l'hydrate de potasse, une combinaison analogue au xanthure de potassium de *Zeise*. Avec l'acide nitrique et le nitrate d'argent, on obtient du fulminate d'argent, quoiqu'en moindre quantité qu'avec l'alcool ordinaire. Il dissout les résines, et certainement, on l'emploiera un jour pour la préparation des vernis, au lieu de l'alcool vineux, qui est beaucoup plus cher. Il dissout certains

sels, tandis qu'il n'en dissout pas d'autres; il précipite, par exemple, les sulfates de leur solution aqueuse; il dissout moins énergiquement que l'alcool vineux, les résines, les corps gras et les huiles. Quant à sa faculté de dissoudre les sels, il occupe un rang intermédiaire entre celui-ci et l'eau. Son emploi comme solvant peut aussi devenir important dans les analyses, surtout dans celles des corps organiques.

Éther ligneux.

Éther ligneux, hydrate de méthylène. Lorsqu'on traite l'alcool ligneux par de l'acide sulfurique, ses parties constituantes se déplacent et forment un éther et de l'eau. Mais cette action s'opère plus difficilement qu'avec l'alcool vineux, et il faut employer quatre parties d'acide sulfurique concentré pour une partie d'alcool ligneux. Le mélange prend alors une teinte plus foncée et devient enfin noir; mais il ne se boursoufle pas aussi facilement que les mélanges produits par l'alcool ordinaire. Il se produit un éther qui prend la forme d'un gaz permanent, et peut être recueilli comme sel sur du mercure; on obtient en outre du gaz acide carbonique et du gaz acide sulfureux, qui ne sont pourtant pas des produits accessoires essentiels. On peut en purifier l'éther au moyen de quelques morceaux de potasse caustique. Ce gaz n'est point acide; il possède une odeur éthérée et brûle avec une flamme semblable à celle de l'alcool. Il ne se condense point à -16°. L'eau en dissout 37 volumes à $+18^{\circ}$; elle prend alors une odeur éthérée et une saveur poivrée. L'alcool vineux, de même que l'alcool ligneux, le dissolvent encore en plus grande quantité. L'acide sulfurique en absorbe aussi beaucoup, mais il l'abandonne quand on l'étend d'eau. Dans l'extrait du mémoire que j'ai cité, il n'est pas dit si cet éther a été analysé et si la densité du gaz a été déterminée par l'expérience. Les deux chimistes indiquent seulement, comme résultat théorique, que ce corps possède la même densité que l'alcool gazeux; ils signalent de plus son isomérie, en ce qu'il possède

la même composition que l'alcool vineux, savoir C^2H^6O, laquelle formule, en admettant le poids atomique de l'alcool $=C^4H^{12}O^2$ ou $C^4H^8+2H^2O$, n'en est que la moitié. D'après la théorie discutée dans le mémoire, cet éther est de *l'hydrate de méthylène*$=C^2H^4+H^2O$. Ainsi, d'après la théorie de *Dumas* et *Péligot*, ce corps n'est pas isomérique avec l'alcool, aussi peu que l'acide lactique et l'amidon; ce ne sont pas même des modifications polymériques à même formule de composition; car l'éther ligneux contient 1 atome d'alcool vineux, 2 atomes d'eau. Ils doivent donc être classés parmi les modifications métamériques, à même nombre relatif d'atomes. Lorsqu'on combine ensemble ces différences, comme l'ont fait *Dumas* et *Péligot*, l'isomérie cesse d'avoir une signification particulière. On devrait dire proprement que *ces corps ont la même composition en centièmes.*

Sulfate d'éther ligneux.

Sulfate d'éther ligneux, sulfate de méthylène. On sait, d'après les expériences faites sur l'huile de vin, particulièrement par *Sérullas*, qu'il existe une combinaison de l'huile de vin avec l'acide sulfurique, nommée, par ce chimiste, *sulfate neutre de carbure d'hydrogène*, et que l'on ne peut pas appeler sulfate d'éther parce qu'il contient 1 atome de moins d'eau. Les données de *Sérullas* ont été confirmées par *Liebig*. Néanmoins *Dumas* et *Péligot* déclarent que cette substance n'est rien autre qu'un mélange d'huile de vin et d'une combinaison contenant une quantité d'eau suffisante pour être envisagée comme composée d'acide sulfurique et d'éther. Toutefois ces chimistes ont oublié qu'à moins que le résultat des analyses n'ait été indiqué totalement faux, on obtient un grand excès d'acide sulfurique en suivant leur hypothèse. Mais, quel que soit le rapport de l'acide sulfurique, l'analogie peut cesser dans ce point, que ces chimistes ont trouvé qu'il existe un véritable sulfate d'éther ligneux, qu'ils nomment *sulfate de méthylène*. On obtient cette combinaison en ajoutant 8 ou 10

parties d'acide sulfurique concentré à de l'alcool ligneux et distillant ce mélange par une ébullition soutenue, mais lente. On continue l'opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu environ un volume égal à celui de l'alcool employé, d'un liquide oléagineux, ce qui peut se faire sans que la masse se boursoufle. On agite le produit avec un peu d'eau, le rectifie sur du chlorure de calcium et ensuite sur de la baryte caustique anhydre réduite en poudre fine, pour le purifier d'acide sulfurique libre, et finalement on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique. Par cette suite d'opérations, la substance se trouve entièrement purifiée d'acide sulfurique, d'acide sulfureux d'eau et d'alcool ligneux. L'éther obtenu jouit des propriétés suivantes : c'est un liquide incolore et oléagineux, d'une odeur alliacée, d'une densité égale à 1,324 à $+22°$. Il bout à $+188°$ sous la pression de $0{,}760^{mm}$, se laisse distiller sans altération, et supporte une température de $+200°$ sans se décomposer. Avec de l'eau de chaux, il se décompose lentement, mais instantanément avec l'eau bouillante, en acide éthero-sulfurique ligneux et alcool ligneux. Les bases anhydres sont sans influence sur lui, comme le prouve sa rectification sur la baryte anhydre ; mais par contre les bases hydratées le décomposent de la même manière que l'eau bouillante. *Dumas* et *Péligot* admettent sa composition $= SO^3 + C^2H^4 + H^2O$; pour moi je préfère la formule $SO^3 + (C^2H^6 + O)$. Comme on devait l'attendre d'une telle combinaison, elle est décomposée par la plupart des sels de soude et de potasse, et se transforme en éther avec d'autres acides. Par exemple, avec le sel marin elle donne de l'éther hydrochlorique; avec le cyanure de potassium et le cyanide de mercure, de l'éther hydrocyanique ; et enfin avec le benzoate et le formiate de potasse, les éthers ligneux correspondans, etc. etc. Dans ce cas, l'acide sulfurique se combine avec la base inorganique. Avec les sulfures alcalins, le radical de ce corps donne des sulfures analogues au mercaptan, dont l'odeur est horrible. Lorsqu'on a mêlé du sulfate d'éther ligneux, par petites portions, avec de l'ammoniaque caustique, et qu'on agite la masse, elle s'échauffe for-

tement, et les élémens éprouvent un déplacement. Il se forme un corps qui, par l'évaporation du liquide, d'abord à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique, se prend en gros cristaux blancs. Ce corps a reçu le nom de *sulfométhylane*. Il est probable que ce grand échauffement de la masse provient de ce que 2 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque forment de l'eau avec 1 atome d'oxigène de l'acide, laquelle s'unit à 1 atome d'éther ligneux, et forme de l'alcool qui se sépare; le résidu correspond à la formule $C^2H^6OSO^3+SO^2N^2H^4$. Le premier membre est du sulfate d'éhter ligneux, et le second un nouveau corps, savoir, du sulfamide. La combinaison aurait donc dû être nommée sulfamide d'éther ligneux. Sa composition est analogue à l'oxamide d'éther vineux.

Nitrate d'éther ligneux.

Nitrate d'éther ligneux, nitrate de méthylène. Ici encore nous ne possédons pas l'éther correspondant de l'alcool vineux, dont, comme on sait, on n'obtient aussi qu'un éther nitreux. Cet éther ne peut pas se préparer directement par l'acide nitrique et l'alcool ligneux; mais on l'obtient facilement au moyen de salpêtre, d'acide sulfurique et d'alcool ligneux. On emploie, à cet effet, l'appareil suivant : On lutte un récipient tubulé, à une grande cornue également tubulée. Un tube est adapté à ce récipient, et conduit dans un flacon rempli d'eau salée; un autre tube se rend dans la cheminée. On introduit dans la cornue 50 grammes de salpêtre convenablement pulvérisé, verse dessus un mélange fraîchement préparé de 100 grammes d'acide sulfurique concentré et de 50 grammes d'alcool ligneux, et ferme ensuite la cornue. La chaleur produite par la mixtion dans le liquide, suffit pour tout le cours de l'opération. La masse entre en ébullition, il se produit très peu de vapeurs rutilantes, et l'opération se termine d'elle-même, sans l'aide de chaleur extérieure. Comme la réaction est violente, il faut avoir soin de refroidir le flacon au commencement, avec de l'eau salée, pour ne pas perdre

trop d'éther. La majeure partie de ce dernier se dépose dans le récipient; on le transvase ensuite dans le flacon, et on l'agite avec l'eau qui y est renfermée. Il tombe alors au fond, sous forme d'un liquide pesant, en quantité d'à peu près 50 grammes. Mais le produit distillé ne consiste pas seulement en nitrate d'éther ligneux, mais il contient encore une autre substance, qui a l'odeur d'acide hydrocyanique, mais dont la nature n'est pas encore déterminée; on sépare celle-ci par la distillation. Le point d'ébullition s'élève peu à peu de +60° à + 66°; ce qui distille maintenant est du nitrate d'éther ligneux, ce qui passe en premier est un mélange des deux substances. Cet éther est incolore, d'une odeur faiblement éthérée : il est parfaitement neutre, et sa densité, à +22, est égale à 1,182. Il bout à + 66°; il brûle brusquement et avec une flamme jaune. Ses vapeurs, chauffées jusqu'à 120°, brûlent avec explosion violente. Cet éther est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans les alcools ligneux et vineux. A froid, les alcalis n'exercent sur lui qu'une action lente; mais à l'aide de la chaleur, ils le décomposent en nitrates et alcool ligneux, surtout si on emploie une solution alcoolique de potasse. Le gaz de cet éther se laissa analyser sans danger avec de l'oxide de cuivre; la formule qui exprime sa composition est $C^2H^4N^2O^5 + H^2O$, ou bien $C^2H^6O + N^2O^5$.

Éthers formés par des halogènes.

Chlorure d'éther ligneux.

Le radical de cet éther se combine avec les halogènes, de telle façon, qu'il se sépare de l'eau, et que l'halogène la remplace, sous forme d'un hydracide. Ceci arrive, soit par substitution de l'hydracide à l'eau, soit par substitution de 2 atomes de l'halogène à 1 atome de l'oxigène, qui donne de l'eau avec les 2 atomes d'hydrogène de l'hydracide. L'éther hydrochlorique naît par l'échange des parties constituantes du sulfate d'éther avec ceux du chlorure de sodium, ou bien, plus

simplement, en distillant ensemble 2 parties de sel marin, 1 partie d'alcool ligneux, et 3 parties d'acide sulfurique concentré. On obtient un éther gazeux, qu'on recueille sur de l'eau, afin de le purifier des acides hydrochlorique et sulfureux. Cet éther ne se condense pas à — 18°; il est d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. Il brûle avec une flamme blanche au milieu, et verte sur les bords; l'eau en dissout 2,8 fois son volume à +16° et 0,765mm; cette solution ne réagit pas l'acide et ne précipite point les sels d'argent. Il se comporte donc comme l'éther vineux correspondant. Son poids spécifique est=1,7406, et il consiste en 1 volume de gaz hydrochlorique et 1 volume de gaz méthylène supposé, condensés en un seul. Sa composition répond à la formule $C^2H^4+Cl^2H^2$ ou $C^2H^6Cl^2$.

Lorsqu'on fait passer cet éther à travers un tube de porcelaine incandescent, il se convertit en gaz hydrochlorique et en carbure d'hydrogène gazeux brûlant avec une flamme jaune, et les parois intérieures du tube sont couvertes de charbon. A l'ombre, le chlore est sans action sur cet éther; mais sous l'influence des rayons solaires, la combinaison a lieu. *Dumas* et *Péligot* observent : « Il est probable que si l'on étudiait » cette décomposition, on parviendrait à se procurer le mé- » thylène pur, en maintenant la température à un terme con- » venable. » Cependant il ne se présente pas ici de circonstance qui pût nous prouver d'une manière satisfaisante, que le méthylène *non pur* ait déjà été découvert.

Iodure d'éther ligneux.

Au moyen de l'acide hydriodique, on obtient un éther lorsqu'on dissout, dans une cornue, 8 parties d'iode dans 12 à 15 parties d'alcool ligneux, et qu'on y ajoute 1 partie de phosphore; peu à peu quand l'ébullition a cessé, on y introduit le reste du phosphore. Le mélange commence de nouveau à bouillir; mais il s'apaise bientôt, de sorte qu'il faut l'aider par la chaleur extérieure, aussi long-temps qu'il passe

un liquide éthéré. Le produit distillé se compose alors d'une solution d'iodure d'éther ligneux dans l'alcool ligneux. Par une addition d'eau, l'éther se sépare, et on le rectifie ensuite sur du chlorure de calcium, et du massicot en grand excès. Cet éther est incolore, d'une densité $=2,237$ à $+22°$; il bout entre $+40°$ et $+50°$; quant à sa saveur et à son odeur, il n'en est pas fait mention. Il est faiblement combustible, à peine brûle-t-il sans mèche, et répand des vapeurs violettes très abondantes. Il est composé d'après la formule $=C^2H^4+I^2H^2$ ou $C^2H^6+I^2$. Le résidu de la cornue est incolore et contient de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, de même que de l'acide éthérophosphorique ligneux.

Acétate d'éther ligneux.

Acétate d'éther ligneux, acétate de méthylène. On le prépare facilement, en distillant ensemble 2 parties d'alcool ligneux, 1 partie d'acide acétique concentré, et une partie d'alcide sulfurique concentré. Le produit obtenu est mis en contact avec une solution de chlorure de calcium, qui en sépare bientôt une abondante liqueur éthérée. Comme elle renferme encore un peu d'acide sulfureux et d'esprit de bois, on l'agite avec de la chaux vive, et on la laisse en digestion pendant 24 heures avec du chlorure de calcium. C'est un liquide incolore, d'une saveur agréable et éthérée, analogue à celle de l'éther acétique, d'une densité $=,0919$ à $+22°$; celle de son gaz $=2,563$; en supposant que les élémens s'y trouvent condensés au quart, elle est de 2,5738. Il est composé de 49,15 carbone, 8,03 hydrogène, et 42,82 oxigène $=C^2H^4+C^4H^6O^3+H^2O$, ou bien C^2H^6O+A. Or, un atome d'acide acétique contenant $2C+4H$ de plus qu'un atome d'acide formique, et l'éther ligneux renfermant $2C+4H$ de moins que l'éther vineux, il est évident que le formiate d'éther vineux et l'acétate d'éther ligneux, présentent la même composition, c'est-à-dire, telle que C^2H^4 appartien-

nent, dans le premier corps, à l'éther, dans le dernier, à l'acide. C'est en effet un exemple fort intéressant d'une modification mésomérique, qui peut être démontre, plus clairement qu'un autre, comment les propriétés chimiques d'un corps composé, reposent d'une manière positive sur la différence de l'arrangement relatif des atomes.

Oxalate d'éther ligneux.

Oxalate d'éther ligneux, oxalate de méthylène. On distille un mélange de parties égales d'acide oxalique, d'esprit de bois et d'acide sulfurique. Il se dépose dans le récipient une liqueur spiritueuse, qui, exposée à l'air, s'évapore bientôt, en laissant un résidu cristallisé en belles lames rhomboïdales. Cette substance cristallisée augmente à mesure que l'opération avance, de manière qu'à la fin, les liqueurs obtenues se prennent en masse. Peu avant l'issue de la distillation, on peut encore verser une portion d'alcool ligneux dans la cornue et continuer à distiller. Les cristaux obtenus des deux produits de distillation sont purifiés d'eau par une dessication dans le bain d'huile, et distillent sur du massicot sec pour les débarrasser d'acide oxalique. Cet éther constitue un corps cristallisé en lames rhomboïdales incolores, possédant une odeur analogue à celle de l'oxalate d'éther vineux. Il se fond à $+51^{\circ}$, et bout à $+161^{\circ}$ à $0,761^{mm}$. Il est soluble dans l'eau froide, et la solution se décompose peu à peu, en alcool ligneux et acide oxalique. Il se transforme instantanément en ces substances par l'échauffement de la solution ou par l'addition d'une base salifiable. Il se dissout dans l'alcool et dans l'esprit de bois, mieux à chaud qu'à froid. Les bases anhydres sont sans action sur lui. Cette circonstance, qui caractérise en général les éthers des deux alcools, contenant des oxacides, n'est pas très-favorable à la théorie que *Dumas* a proposée, et d'après laquelle ces éthers contiennent 1 atome d'eau. Il est vrai qu'on peut se figurer l'eau comme décom-

posant une telle combinaison saline, de telle façon, que l'acide et la base se combinent l'un et l'autre avec l'eau, ou bien, en présence d'une autre base, que l'acide se combine avec la base, et l'éther avec l'eau. Mais c'est une explication un peu recherchée que de vouloir dire, que l'affinité de l'hydrate d'éther, pour plus d'un atome d'eau, se trouve tellement forte dans ce cas, que les bases ne peuvent pas, pour elles seules, décomposer l'éther composé en acide, qui se combine avec les bases, et en hydrate d'éther, comme le suppose la théorie de *Dumas*.

L'oxalate d'éther ligneux se compose de 41,18 carbone, 5,04 hydrogène et 53,78 oxigène $=C^4H^6O^4=C^2H^4+C^2O^3+H^2O$ $=C^2H^6O+C^2O^3$. Lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sèche sur de l'oxalate d'éther ligneux fondu, ce gaz est absorbé, et la masse se trouve à la fin, quand elle en est saturée, transformée en un corps cristallin. Cette substance est *l'oxamide d'éther ligneux* (oxaméthylane). Dissoute dans l'alcool bouillant, elle cristallise par le refroidissement, en cube d'un éclat nacré. La composition est $C^2H^6OC^2O^2+C^2O^2N^2H^4$.

Benzoate d'éther ligneux.

Benzoate d'éther ligneux. Benzoate de méthylène. On se le procure en distillant 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'alcool ligneux. Le résidu peut encore être mêlé à deux ou trois fois sa quantité d'alcool ligneux, et soumis à une nouvelle distillation. On ajoute de l'eau au produit distillé et agite l'éther qui le sépare avec du chlorure de calcium; on le distille sur du massicot, et chauffe jusqu'à ce que le point d'ébullition reste constant, ce qui a lieu à peu près à $+198°$. Cet éther s'obtient encore en distillant du sulfate d'éther ligneux et du benzoate de potasse ou de soude anhydre. C'est un corps oléagineux et incolore, d'une odeur aromatique agréable, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcools vineux et ligneux, ainsi que dans les éthers. La densité de sa vapeur est égale à 4,717,

et calculé d'après la condensation de ses parties de 4 à 1 volume; elle est 4,75. Il se compose de 83,15 acide benzoïque et 16,85 étherligneux$=C^2H^4+BzO^3+H^2O$ ou $C^2H^6O+BzO^3$.

Oxichloro carbonate d'éther ligneux.

Oxichloro carbonate d'éther ligneux, oxichloro carbonate de méthylène. Cette substance s'obtient au moyen d'alcool ligneux et de chlore, de la même manière que l'éther vineux correspondant, comme nous l'avons déjà dit plus haut. Il constitue un liquide incolore et très fluide, d'une odeur pénétrante; il brûle avec une flamme verte et se compose de 25,9 carbone, 3,1 hydrogène 33,7 oxigène, et 37,3 chlore$=C^4H^5O^4Cl^2$. La formule abrégée de l'éther vineux correspondant est: $=EoCO^2+COCl^2$. Si l'on retranche du premier membre EO les élémens C^2H^4, ou ce qui distingue l'éther ligneux de l'éther vineux, on aura le nombre indiqué plus haut d'atomes simples, savoir : $(C^2H^6+CO^2)+CO^2CL^2$. Lorsqu'on traite cet éther par l'ammoniaque, la masse s'échauffe et on obtient une nouvelle combinaison analogue à la combinaison d'éther vineux correspondante (uréthane). La solution de ce corps, évaporée dans le vide, cristallise en aiguilles; elle est déliquescente à l'air; sa formule est $C^2H^6OCO^2+CON^2H^4$; c'est-à-dire carbonate d'éther ligneux et urée; *Dumas* et *Péligot* le nomment *uréthylane.*

Acide éthérosulfurique ligneux.

Sous le nom d'acide sulfométhylique, *Dumas* et *Péligot* ont décrit un acide éthérosulfurique ligneux. Ce corps est une combinaison d'acide sulfurique hydraté et de sulfate d'éther ligneux $=H^2OSO^3+C^2H^5OSO^3$. Il s'obtient de la même manière que l'acide sulfovinique, même à l'état cristallisé, par le refroidissement d'un mélange d'alcool ligneux et d'acide sulfurique concentré; cependant on ne peut pas toujours l'obtenir par ce procédé. On se le procure le plus aisé-

ment, en mêlant peu à peu 1 partie d'alcool ligneux avec 2 parties d'acide sulfurique concentré. Il s'y manifeste un dégagement considérable de chaleur. On sature alors le liquide étendu d'eau, par de la baryte, filtre, évapore jusqu'à cristallisation, redissout dans l'eau, précipite la baryte exactement par l'acide sulfurique et évapore enfin dans le bain d'huile jusqu'à consistance de sirop. L'acide se prend alors en aiguilles blanches. Il se décompose facilement par la réduction de l'acide sulfurique en acide sulfureux, et forme des sels très solubles avec toutes les bases; on n'en connaît d'ailleurs que ceux de potasse de chaux et de baryte. Le sel de potasse cristallise en tablettes nacrées; le sel de chaux est déliquescent, celui de baryte cristallise en tables carrées régulières. La solution de ce sel se laisse évaporer jusqu'à un certain point de concentration; ensuite l'on opère l'évaporation dans une cloche, sur de la chaux vive ou de l'acide sulfurique, et le sel cristallise alors jusqu'à la dernière goutte. Il contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd facilement en s'effleurissant. Par la distillation sèche, il donne 58,8 pour cent de sulfate de baryte et de sulfate d'éther ligneux, dont toutefois une partie est décomposée et produit de l'acide sulfureux, de l'eau et des gaz inflammables. La composition du sel cristallisé est $BaOSO^3 + C^2H^6OSO^3 + H^2O$; ces deux atomes d'eau équivalent à 9,9 pour cent.

Paraffine.

Laurent (1) a trouvé que plusieurs espèces de schistes bitumineux qu'on rencontre dans les formations de calcaires alpin, donnent, par la distillation, une huile qui peut servir à l'éclairage au gaz, et que cette huile contient en même temps de la paraffine, qu'on peut en séparer par le refroidis-

(1) Annal. de Chim. LIV. 395.

sement et la pression. Il a trouvé la paraffine composée de 85,745 de carbone et 14,200 d'hydrogène, c'est-à-dire exactement comme les analyses précédentes l'indiquaient.

Kréosote, simplification dans le procédé de sa préparation.

Simon (1) donne, pour préparer la kréosote, la méthode suivante simplifiée, quoique calquée dans ce qu'il y a de plus important, sur celle de *Reichenbach*. Il remplit un appareil distillatoire de cuivre d'une capacité de 80 quartes berlinoises, (4950 pouces cubes de Paris) de goudron de bois dur, jusqu'au tiers, et distille. Les substances les plus volatiles qui ne contiennent pas de kréosote, et sont ainsi sans usage, passent les premières; mais lorsque, par un chauffage plus vif, on obtient un liquide très acide, qui se trouble par l'addition de l'eau, et sépare de l'huile, on rassemble tout ce qui distille, et continue l'opération jusqu'à ce qu'on remarque que des parties sont projetées dans l'appareil; on arrête alors. On sature presque complètement la liqueur acide distillée par la potasse et la reporte dans l'appareil nettoyé, qu'on remplit maintenant d'eau jusqu'à moitié, et on distille de nouveau. Il passe d'abord une huile, flottant sur l'eau, composée en majeure partie d'eupione. On met cette huile à part; mais dès que l'huile qui distille commence à tomber au fond de l'eau, elle contient de la kréosote, et on la recueille. On rejette de temps en temps dans l'appareil l'eau qui est distillée, et on continue l'opération tant qu'il arrive de l'huile. Jusqu'à présent c'est tout-à-fait la méthode de *Reichenbach*; seulement, on se sert d'un appareil distillatoire de métal. On dissout le liquide oléagineux dans une dissolution de potasse du poids spécifique de 1,120; ce qui ne s'y dissout pas est de l'eupione qu'on sépare. Une quantité considérable de cette

---

(1) Poggend. Annal. XXXII. 119. On en trouve encore quelques autres procédés notés dans les Annal. des Pharm. XII. 322.

substance s'est pourtant dissoute dans la dissolution contenant la kréosote combinée à la potasse; pour en séparer la plus grande partie, il suffit de chauffer dans une cornue la dissolution étendue de 1 volume ou 1 volume 1/4 d'eau, et d'ajouter de temps en temps de l'eau pure, tant que l'eau qui distille contient encore de l'eupione. Lorsque cela a cessé, on verse dans l'appareil juste assez d'acide sulfurique pour saturer 1/3 de la potasse employée, et on continue la distillation. La kréosote passe maintenant; les premières portions contiennent encore de l'eupione, mais ensuite elle arrive pure. Elle doit alors se dissoudre dans 6 à 8 parties de potasse caustique, sans que la solution soit troublée par l'eau, en quelque quantité qu'on ajoute cette dernière à la combinaison de kréosote restée dans l'appareil; on verse de l'acide sulfurique en léger excès, et distille de nouveau. On reverse de temps en temps l'eau qui s'est condensée, et lorsqu'elle ne passe plus accompagnée d'huile, l'opération est terminée. On redistille la kréosote obtenue avec l'eau qui l'a accompagnée, et qu'on rend de temps en temps à la cornue. Le produit qu'on obtient maintenant est incolore; mais il contient en dissolution beaucoup d'eau dont on le sépare, par une rectification, dans une cornue de verre. L'eau distille en premier, ensuite vient la kréosote, qu'on conduit dans un récipient bien sec, après avoir essuyé soigneusement le col de la cornue. Si elle se colore en rouge à l'air, au bout de quelque temps, il suffit de la distiller de rechef, et elle se conserve alors sans altération.

Marx (1) a montré que la kréosote, en vertu de la propriété qu'elle a de réfracter faiblement la lumière tout en possédant un fort pouvoir de diffusion, comme *Reichenbach* avait déjà observé, peut être d'une grande utilité dans l'optique. A cet effet, on l'enferme dans une lentille creuse, comme *Barlow* l'a fait avec le sulfure de carbone. De la kréosote versée dans un prisme creux (d'après le procédé de

---

(1) Journ. für Pract. Chemie. III. 244.

Biot, voy. Traité de Physique), montre un pouvoir dispersif n'=1,5343 : combinée avec un prisme de Crownglass dont le pouvoir dispersif n=1,519, il présente une dispersion

$$Z=0{,}5479 \text{ (ou } Z'=Z.\frac{n-1}{n'-1}=0{,}53225\text{)}.$$

Cette propriété, qui jusqu'ici n'avait été manifestée par aucun corps solide ou fluide, est d'une grande importance pour l'optique pratique, et pour le perfectionnement du télescope.

Eupione.

Reichenbach (1) a réussi à préparer l'eupione encore plus pure qu'auparavant; dans cet état elle est le plus léger de tous les liquides. Il l'a obtenu à ce degré de pureté, en employant les produits de la distillation de l'huile de navette. On soumet à la distillation cette huile dans une cornue de fer, à une température aussi élevée que possible, sans qu'elle déborde. On recueille à part les premiers et les derniers produits, parce qu'ils contiennent généralement des substances qui deviennent solides par le refroidissement. Le reste est liquide et se maintient à cet état d'aggrégation; il a un poids spécifique=0,86. On l'obtient par la rectification, l'eupione aussi fluide que l'eau, légèrement colorée en jaune, et du poids spécifique de 0,83. Par une simple rectification, sans aucun emploi de réactifs, on peut l'amener à celui de 0,77. Quand on l'agite ensuite long-temps avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on le distille, le lave avec une dissolution de potasse et le traite plusieurs fois, et tour à tour par l'acide sulfurique, le salpêtre et la potasse, suivant le procédé déjà connu, on obtient de l'eupione du poids spécifique de

(1) Journ. für Pract. Chemie. I. 377.

0,70. Si on la rectifie à une température au-dessous de +,50°, puis de nouveau à +36°, de telle sorte qu'il ne passe dans une minute que 1 à 2 gouttes, on parvient à l'avoir du poids spécifique de 0,685, et par une nouvelle rectification, à la même température, et sur du chlorure de calcium, celui-ci descend jusqu'à 0,655. Dans cet état, l'eupione possède les propriétés suivantes: Elle est incolore, parfaitement limpide, possède un pouvoir réfringent très faible, et un pouvoir dispersif bien moindre que celui de l'eau; elle a une odeur agréable de fleurs, mais pas de saveur. On ne sent sur la langue qu'un refroidissement. Elle n'est ni grasse, ni rude au toucher. Sa fluidité excède celle de tous les autres liquides. Son poids spécifique à +20° et 0,716^{mm} de pression est 0,655; elle ne s'étend pas à la surface de l'eau, et sa capillarité est à celle de l'eau comme 37,83 : 100. Elle ne conduit pas l'électricité; elle est parfaitement neutre, se conserve sans altération, et la lumière n'exerce sur elle aucune action décomposante. Elle brûle avec une flamme citrine claire, très brillante. L'eupione est insoluble dans l'eau, se mêle en toutes proportions avec l'alcool anhydre, mais n'est que peu soluble dans l'alcool de 0,82. Elle se mêle également en toutes proportions avec les éthers et une grande quantité d'huiles grasses et volatiles.

L'eupione dissout un peu de soufre et de phosphore, plus à chaud qu'à froid; elle se combine au chlore, au brome et à l'iode sans se décomposer, et elle sépare ces deux derniers de l'eau. Le potassium reste sans altération dans l'eupione, et on peut l'y conserver. Les acides inorganiques concentrés sont sur elle sans action dissolvante ou décomposante. Les alcalis ne la dissolvent pas, si elle n'est pas mélangée à d'autres corps, par exemple à la kréosote. Les oxides métalliques facilement réductibles sont également sans influence sur elle. L'eupione ne dissout ni les sels, ni les bases végétales, ni en général les résines; elle se mêle pourtant avec le baume de Copahu. Le caoutchouc se gonfle rapidement dans cette substance, mais sans s'y dissoudre. La caféine et la pipérine y

sont dissoutes, et on peut les obtenir ainsi cristallisées. Généralement parlant, on peut dire que l'eupione appartient aux corps les plus indifférens, qui ne se mêlent qu'avec quelques substances grasses et quelques étherats, à l'exclusion de presque tous les autres corps simples et composés.

Capnomore.

Reichenbach (1) a encore découvert une autre substance oléagineuse presqu'indifférente qu'il a nommée capnomore (de χάπνος, fumée, et μοῖρ, partie, partie de la fumée). Elle se trouve parmi les produits oléagineux ordinaires de la distillation sèche des substances végétales ou animales; on l'en retire de la manière suivante: On distille en partie le goudron, produit de la distillation sèche, en négligeant les premières parties, plus légères que l'eau, et on ne recueille que celles qui tombent au fond. On sature exactement, par le carbonate de potasse, l'acide acétique contenu dans cette portion. Il se sépare une huile qu'on agite avec soin, avec une dissolution de potasse du poids spécifique de 1,20. On laisse le mélange se clarifier, et en sépare les parties indissoutes, qui ne contiennent plus de capnomore. On échauffe lentement, dans un vase ouvert, la dissolution alcaline jusqu'à l'ébullition; la maintient dans cet état pendant peu de temps, la fait refroidir, et neutralise avec précaution par l'acide sulfurique. Il se sépare alors une huile d'un brun noir, qu'on verse dans une cornue contenant un peu de potasse caustique, en quantité telle que le mélange, après avoir été secoué, réagisse alcalin; on distille ensuite, mais pas jusqu'à siccité complète. Le produit est une huile claire, d'un jaune pâle, qu'on dissout aussitôt dans une dissolution de potasse caustique de 1,16 et on procède, avec cette dissolution, tout-à-fait comme précédemment. On éloigne ainsi tout ce qui reste indissout, fait

(1) Journ. für Pract. Chemie. I. 1.

bouillir la dissolution, la refroidit, la traite par l'acide sulfurique étendu et en léger excès, et distille l'huile, qui s'est séparée avec une dissolution faible de potasse. On répète cette opération 3 fois. On emploie la première fois une dissolution de potasse de 1,12, la seconde une dissolution de 1,08, et la troisième une de 1,05. On a atteint son but, lorsque l'huile se dissout sans résidu dans une dissolution de potasse faible. La dernière portion d'huile, qui est restée dans cette dissolution sans se dissoudre, est le produit qui contient assez de capnomore pour qu'on puisse en séparer ce corps. Si cette dernière portion d'huile était trop faible, on pourrait y ajouter la portion précédente.

La substance dissoute par la potasse, est de la kréosote. On traite cette huile insoluble dans une dissolution faible de potasse, par une nouvelle dissolution de 1,20 poids spécifique, et on agite vivement. Celle-ci enlève encore une certaine quantité de kréosote; on la sépare de l'huile par la distillation. Le produit, qui est presque incolore, est mêlé ensuite avec son volume d'acide sulfurique concentré, avec lequel il s'échauffe et se colore en rouge. S'il ne se sépare pas maintenant d'eupione, ni tout de suite, ni après quelque temps, les opérations précédentes ont eu plein succès. S'il se montre, au contraire, de l'eupione, la préparation ne mérite plus la même confiance, car alors l'eupione n'a pas été bien séparée. Dès que la dissolution dans l'acide sulfurique s'est refroidie, on y ajoute son double volume d'eau; elle s'échauffe, se trouble, et il se sépare un peu d'huile, qu'on enlève. On sature la liqueur acide par l'ammoniaque, enlève encore ce qui se sépare, et distille la liqueur claire. Il passe d'abord de l'eau ammoniacale, accompagnée d'un peu d'huile; ensuite il ne vient plus que de l'eau, qu'on jette. Vers la fin de l'opération, lorsque le sel commence à se sécher, on donne une chaleur plus forte et l'on voit distiller une huile. Cette huile, qui consiste principalement en capnomore, est dissoute de nouveau dans un volume égal d'acide sulfurique; la dissolution est étendue, saturée d'ammoniaque comme auparavant,

et distillée. Le capnomore ne vient que vers la fin, où il se sépare alors des sels ammoniacaux. On le lave maintenant avec de la potasse caustique, et on le rectifie une ou deux fois, avec la précaution de ne pas distiller le tout, mais d'arrêter l'opération lorsque le poids spécifique du produit passé est 0,98, et que le point d'ébullition veut s'élever au-dessus de +185°. Ce qui reste dans la cornue est une faible quantité d'une huile étrangère. On traite maintenant le produit par le chlorure de calcium et le redistille dans un appareil sec. On reconnaît qu'il est pur lorsque, mêlé avec de l'acide muriatique en excès, il ne se colore pas en bleu, et aussi à son odeur, qui doit être épicée et non nauséabonde.

Le capnomore possède les propriétés suivantes : c'est une huile volatile, limpide et incolore, d'un pouvoir réfringent égal à celui de la kréosote. Son odeur est faible, mais agréable, épicée, surtout quand on s'en frotte les mains, et elle ressemble alors à celle du gingembre ou du punch. Sa saveur est peu remarquable au premier instant; mais quelques secondes après elle devient extrêmement stiptique; mais elle disparaît bientôt sans laisser de trace. Il est à peine gras au toucher. Sa densité est de 0,9775 à +20° et 0,718^{mm}. Sa capillarité est à celle de l'eau comme 45,10 est à 100. Il ne conduit pas l'électricité, réagit neutre, forme sur le papier des taches grasses, qui disparaissent sans laisser de traces; il ne s'altère point dans des vases à moitié remplis, bout à +85° et 0,716^{mm}. Il distille sans altération, ne brûle qu'à l'aide d'une mèche, et sa flamme est fuligineuse. Chauffé sur la lame de platine, il brûle sans laisser de résidu; il est presqu'insoluble dans l'eau froide; l'eau chaude en dissout une quantité suffisante pour se troubler par le refroidissement. Le capnomore, au contraire, dissout l'eau, mais mieux à chaud qu'à froid; de sorte que, par le refroidissement, il se sépare de l'eau. Il se dissout dans l'alcool absolu et dans l'esprit-de-vin, et l'on peut ajouter beaucoup d'eau sans que la liqueur se trouble. Il se mêle en toutes proportions à l'éther, et il sépare l'eau de l'éther hydraté. Il se dissout également dans d'autres éthers, dans les huiles vola-

tiles et grasses, et dans les huiles empyreumatiques. Il dissout le phosphore et le soufre, beaucoup mieux à chaud qu'à froid. Le sélénium s'y dissout aussi en petite quantité, avec l'aide de la chaleur; mais il s'en précipite par le refroidissement. Cette solution est d'une couleur dorée. Le chlore, le brôme et l'iode s'y dissolvent aussi, mais le capnomore se décompose alors, et il se forme des hydracides et une combinaison oléagineuse de l'halogène, qui est ordinairement incolore.

Le capnomore se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique de 1,85 p. sp. La combinaison est claire et d'une couleur pourprée; chauffée, elle se décompose en noircissant; mais cet effet n'est pas produit par l'eau ou les bases salifiables, parce que le capnomore entre dans la composition des sels, dont il s'est séparé par la distillation à une certaine température. Lorsqu'on sature la solution acide par de la potasse, mais seulement jusqu'à un certain degré, on obtient un précipité qui est une combinaison de sulfate acide de potasse avec du capnomore. Elle se dissout dans le liquide à l'aide de la chaleur et cristallise par le refroidissement sous forme d'une végétation semblable à des choux-fleurs. Sa réaction avec le sel ammoniacal a déjà été mentionnée. Tout nous porte à croire que ces sels contiennent un acide particulier qu'on pourrait appeler *acide sulfocapnomorique*. Par la purification de ses sels au moyen de cristallisations réitérées, on parviendrait peut-être à découvrir un procédé plus simple et plus exact pour la préparation du capnomore. L'acide nitrique le décompose, surtout si l'acide est concentré et qu'on favorise son action par la chaleur. Il se forme de l'acide oxalique, de l'acide carboazotique, et une substance cristallisable encore inconnue. Les acides chlorique et iodique, de même que les hydracides, sont sans action sur lui. L'acide acétique concentré est le seul acide organique qui dissolve un peu de capnomore, savoir, 1/300. Le capnomore lui-même dissout, au contraire, quelques acides organiques, tels que les acides citrique, racémique, tartrique, oxalique, succinique, benzoïque, carboazo-

tique, gallique et les acides gras. L'acide malique ne s'y dissout pas; l'acide manganique en est bruni.

Le potassium et le sodium n'exercent qu'une action peu notable sur le capnomore, et ces métaux se couvrent peu à peu d'une croûte brune. Les alcalis et les terres alcalines n'agissent pas sur lui, de même que les oxides métalliques, facilement réductibles, pas même à l'aide de la chaleur. Le capnomore dissout plusieurs sels, plusieurs bases végétales, beaucoup de substances végétales grasses et autres, telles que les résines, les principes colorants, même l'indigo. Ce dernier se sépare par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud; le caoutchouc s'y gonfle, se dissout par la chaleur, et reste, par l'évaporation du caponmore, à l'état élastique. Sa dissolution se mélange à beaucoup d'alcool anhydre, sans que le caoutchouc s'en précipite.

Cédrirète.

Reichenbach (1) a découvert encore une substance qui appartient aux produits de la distillation sèche. Pour la préparer on traite l'huile empyreumatique rectifiée, obtenue par la redistillation du goudron de bois de hêtre, par le carbonate de potasse, pour le purifier d'acide acétique; puis on la soumet à l'action d'une solution de potasse caustique concentrée. On sépare les dissolutions alcalines des parties insolubles de l'huile (eupione, capnomore, mésite) et on neutralise la potasse par l'acide acétique. Par cette opération, il se sépare encore une nouvelle portion de l'huile dissoute, tandis qu'une autre reste combinée à l'acétate de potasse, dont on la sépare par distillation. On recueille à part les produits passés les premiers. Lorsque le mélange est distillé environ jusqu'au tiers, on essaie si une goutte de la substance qui arrive ensuite produit un précipité rouge dans une dissolution de sulfate de

---

(1) Communication particulière.

peroxide de fer; si cela a lieu, on recueille le reste. Ce produit a la propriété de se colorer en rouge avec une solution de peroxide de fer ou de bichromate de potasse et d'acide tartrique, et de produire au bout de 5 minutes un précipité cristallin, composé d'aiguilles, qui remplit toute la liqueur, s'y dépose lentement, tandis que celle-ci devient incolore. Toutes les substances qui abandonnent aisément de l'oxigène manifestent le même effet. L'oxigène de l'air colore aussi la liqueur en rouge. Ces cristaux rouges ont été nommés *cédrirète* par *Reichenbach*, nom dérivé de *cédrium*, terme ancien pour l'eau acide qu'on obtient dans la fabrication du goudron et de *rete* filet, parce que les cristaux se trouvent entrelacés sur le filtre, comme un filet. Le cédrirète possède les propriétés suivantes : il cristallise en fines aiguilles rouges, est inflammable, flambe fortement quand on l'allume, et brûle sans résidu. Seul il n'est pas fusible; il se décompose déjà à une chaleur douce, et à une température plus élevée, il se carbonise. L'acide sulfurique pur d'acide nitrique, le dissout en prenant une couleur bleu-d'indigo, qui passe au brun-jaune lorsqu'on chauffe ou étend d'eau; ce qui est dissout se décompose. L'acide nitrique faible est sans action sur lui, tandis que l'acide concentré le décompose complètement. L'acide acétique bouillant de 1,07 densité en dissout une petite quantité, qui ne se sépare plus lorsqu'on sature l'acide par de l'ammoniaque.

Ce corps est insoluble dans le sulfure du carbone, l'eau, l'alcool, les divers éthers, l'huile de térébenthine, l'eupione, le picamart, le capnomore, le pétrole, l'huile d'amandes et la paraffine en fusion. Il se dissout, au contraire, à froid dans la créosote, avec une couleur pourprée, et peut être précipité de cette solution, au moyen de l'alcool, à l'état cristallin. La solution se décompose, tant par les rayons solaires que par l'échauffement, de sorte que le cédrirète est détruit et colore la liqueur en jaune.

Reichenbach pense que la solubilité du cédrirète dans les liqueurs kréosotifères, jointe à la facilité avec laquelle il se décompose, fourniraient la clef pour expliquer les divers

changemens de couleur observés dans l'acide pyroligneux et le goudron, surtout la couleur rouge, qui s'y produit et qui passe au brun au bout de quelque temps.

Nouveaux produits de la distillation sèche décrits par Runge.

Runge (1) a étudié les différents produits de la distillation sèche des houilles, et est parvenu à séparer plusieurs substances de propriétés intéressantes, que je vais décrire ici.

Cyanole.

Cyanole ou huile bleue. (Le nom est dérivé de la propriété qu'elle a de se colorer en bleu, en absorbant de l'oxigène au moyen de l'hypochlorite de chaux basique.) C'est une base salifiable oléagineuse et volatile qu'on obtient de la manière suivante : On mêle ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 parties d'eau et abandonne ce mélange pendant 8 heures, ayant soin de l'agiter souvent. Ensuite on sépare de l'huile, la solution aqueuse qui doit nous servir ici, et on la distille jusqu'à moitié. On sépare dans le produit distillé le cyanole de l'ammoniaque, de même que de trois autres corps oléagineux que *Runge* a nommés eucole, acide carbolique et *Pyrrole,* dont nous parlerons plus bas.

A cet effet on traite par de l'acide hydrochlorique en excès, le produit distillé, tant à l'huile qu'à l'eau passée avec elle. Par la distillation, il se sépare maintenant de l'acide carbolique et du pyrrole, tandis que le cyanole et le leucole, qui sont des bases salifiables, restent combinées à l'acide. On continue la distillation jusqu'à ce que quelques gouttes du produit, traitées par de l'acide nitrique concentré, ne se colorent plus en rouge brun ou jaune. Le résidu dans la cornue est jaune; on le

---

(1) Poggend. Annal. XXXI. 65. 315. XXXII. 308.

solution de soude caustique et distille: les bases passent alors accompagnées d'eau. On ajoute au produit de l'acide acétique en excès, et le soumet à une nouvelle distillation. On obtient de l'acétate de cyanole et de l'acétate de l'eucole avec de l'eau, et il reste de l'acétate d'ammoniaque dans la cornue. On interrompt la distillation lorsqu'une goutte du produit ne manifeste plus de teinte jaune sur un morceau de bois de pin. Pour séparer les deux bases l'une de l'autre, on les transforme en oxalates, ce que l'on opère par la distillation sur de l'acide oxalique, employé en quantité moindre qu'il n'est nécessaire, ou bien en y versant de nouvelles portions d'acétates, jusqu'à ce que tout l'acide oxalique se trouve saturé. L'acide acétique distille d'abord seul et si l'on ajoute les acétates en excès, aussi ces derniers. La masse saline restée dans la cornue est presque desséchée, et contient un principe colorant brun, mêlé d'oxalate d'ammoniaque, de cyanole et de l'eucole; on la pulvérise, la traite par un peu d'alcool de 85 0/0, et la recueille sur un filtre. L'alcool dissout les principes colorants, et laisse les sels à l'état blanc; on ajoute encore quelques gouttes d'alcool jusqu'à ce que le liquide passe incolore, puis on épure le sel par une plus grande quantité d'alcool, qu'on recueille à part. Il dissout les deux bases oléagineuses combinées à l'acide oxalique et laisse le bioxalate d'ammoniaque; par l'évaporation de l'alcool, ces oxalates cristallisent séparément. Cependant pour les séparer plus aisément, on dissout le sel sec dans très peu d'eau bouillante, jusqu'à saturation, et abandonne la solution à la cristallisation. Il se forme de belles aiguilles incolores, qui sont de l'oxalate de l'eucole; au bout d'un certain temps, on aperçoit dans l'eau mère restante de larges feuillets, dont la couleur tire sur le brun; c'est de l'oxalate de cyanole. On sépare ces deux sels aussi parfaitement que possible, et les fait cristalliser, chacun à part. Le sel de l'eucole est facile à purifier de cyanole; mais la préparation de ce dernier à l'état pur est bien plus difficile. Le sel de cyanole est parfaitement pur lorsque l'oxalate frotté sur la peau n'exhale plus l'odeur phos-

phorée qui caractérise les sels de l'eucole. Le principe colorant brun se sépare le plus aisément par la dissolution dans l'alcool, parce que, par l'évaporation, ce dernier emporte le principe colorant aux bords extrêmes du vase, ordinairement sous forme d'efflorescences. Lorsqu'on distille ces oxalates avec une solution de potasse caustique ou de carbonate de soude, les bases passent accompagnées de vapeurs d'eau, et une grande partie se dissout aussi dans l'eau condensée, et s'en laisse extraire au moyen de l'éther, qui les dépose par l'évaporation spontanée. Le çyanole est doué des propriétés suivantes : C'est un liquide incolore et oléagineux, d'une odeur faible particulière, et pas désagréable; elle est volatile et s'évapore aisément à l'air. Il renferme de l'azote, dont l'existence se laisse prouver facilement, par la distillation sèche de son sulfate, où il se produit de l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ces solutions ne se laissent pas évaporer, sans perte de cyanole. Il est sans réaction sur les couleurs végétales, et ses vapeurs ne produisent pas de nuages, avec celles de l'acide hydrochlorique; mais il forme, avec les acides, des sels neutres, dont la plupart cristallisent; ses propriétés basiques ne sont pas, du reste, assez prononcées pour pouvoir séparer les oxides du plus grand nombre des sels métalliques. Néanmoins il trouble l'acétate de plomb, tant le sel neutre que le sel basique; l'acide nitrique le décompose, mais non pas l'acide sulfurique, du moins pas au-dessous de $+100°$. Les alcalis ne le détruisent guère, l'hypochlorite de chaux basique le transforme par l'oxidation en un acide, dont la combinaison prend une teinte violette très belle avec la chaux en excès; cette couleur est changée en rouge par les acides, comme en général, les couleurs végétales bleues. Une addition de chaux lui rend sa couleur bleue. Une trop grande quantité d'acide, de même que le chlore libre, détruisent l'acide et le transforment en une substance brune. L'opération réussit le mieux, si l'on emploie 2 parties de cyanole, 1 partie de chlorure de chaux et 20 parties d'eau. Une autre réaction caractéristique consiste

dans sa propriété de colorer en jaune le bois de pin, même jusqu'en jaune-foncé. 1/500000 de grain de cyanole dans une goutte d'eau, produit déjà une coloration assez perceptible. Ce phénomène n'est pas dû à la fibrine, mais il provient d'une substance particulière contenue dans le bois et que l'on en peut extraire par l'alcool. Elle se trouve aussi dans la moelle de sureau, qui en est de même coloré. On la rencontre également dans plusieurs autres espèces de bois. La teinte jaune n'est point détruite par le chlore. Une solution éthérée de cyanole ne colore pas le bois en jaune, *à moins qu'on* n'y ajoute de l'acide hydrochlorique. Mais les solutions de sels de cyanole ont une action d'autant plus distincte que les acides combinés à cette base sont plus forts. La chaleur relève la couleur. Le chlorure de chaux n'est point jauni par ces sels, lorsque la base ne se trouve point en grand excès. Quand on ajoute à une solution de chlorure de chaux, desséchée sur un plat de porcelaine, une goutte d'un sel de cyanole, il se forme une tache jaune; les solutions de cyanole produisent, au contraire, une marque bleue entremêlée de points roses.

Sels de cyanole. On les obtient le plus aisément, en saturant les acides avec cette base, ajoutée en excès, et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Ils réagissent acide. *Le sulfate de cyanole* s'obtient sous forme d'une masse saline blanche inaltérable à l'air. Il supporte +100° sans se décomposer; mais à une température plus élevée, il se carbonise en dégageant de l'eau, de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammoniaque. *Le nitrate de cyanole* cristallisé en aiguilles incolores, qui se conservent aussi à l'air humide; à une chaleur douce, il déflagre en laissant une masse charbonneuse. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution alcoolique évaporée laisse un sel brun, qui, redissout dans l'eau, perd cette couleur. Seul, le nitrate de cyanole supporte une température de +100°; mais par la présence d'un sel de deutoxide de cuivre, il se décompose, et la masse devient vert-foncé. *L'hydrochlorate de cyanole* cristallise aisément et

peut être purifié par la sublimation, où il laisse un faible résidu charbonneux. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; chauffé doucement avec un nitrate ou un sel de deutoxide de cuivre, il est décomposé. Il contient 20,63 d'acide hydrochlorique et 79,37 de cyanole. *L'oxalate de cyanole* cristallise dans l'eau, en larges feuillets; la solution alcoolique présente de petites aiguilles groupées en étoiles. Il supporte une chaleur de +100° sans se décomposer; à une température plus élevée, il donne de l'eau et du cyanole, et il se sublime de l'oxalate de cyanole acide, légèrement coloré en jaune. Il se dissout moins facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther que le sel précédent. Un grain d'oxalate de cyanole, dissout dans l'eau suffit pour colorer en jaune une surface de 20 pieds carrés de bois de pin. *L'acétate de cyanole* ne cristallise pas; mais il est facile à distiller avec de l'eau. Le cyanole ne se combine pas avec l'acide carbonique, et ses sels sont décomposés par les carbonates alcalins en dégageant de l'acide carbonique et du cyanole.

Leucole.

Leucole. Sa préparation a déja été indiquée plus haut; son nom dérive de λευκος blanc parce qu'il ne produit pas de réaction colorée. Il n'a pas été étudié aussi à fond que le cyanole. C'est un liquide oléagineux, d'une odeur pénétrante, laquelle disparaît quand on sature le corps par des acides. C'est avec l'acide oxalique qu'il produit surtout un beau sel cristallisé.

Pyrrole.

Pyrrole. C'est aussi un corps basique oléagineux. Il est difficile à isoler; on le retire à peine pur de l'huile de houille, quoique sa présence se laisse prouver au moyen des réactifs. *Runge* l'obtint, quoiqu'en très petite quantité de la manière suivante : On filtre l'esprit d'os pour en séparer l'huile, l'introduit dans un flacon et le décompose par de l'acide sulfuri-

que. On fait absorber l'acide carbonique, qui se dégage par de la potasse caustique ou du lait de chaux. Le pyrrole s'évapore avec l'acide carbonique et se dissout dans le liquide, dont on le retire au moyen de la distillation, dissout dans l'eau et d'une odeur de navets. On sature le produit distillé par de l'acide hydrochlorique et distille de nouveau. L'on obtient ainsi un liquide incolore; c'est de l'hydrochlorate de pyrrole. On isole le pyrrole au moyen d'une distillation avec de la potasse caustique.

La description incomplète que *Runge* donne de ce corps, nous apprend que le pyrrole, à l'état pur, est gazeux et sent les navets. Il manifeste une réaction particulière, et caractéristique, qui consiste en ce qu'un copeau de bois de pin, humecté d'acide hydrochlorique et suspendu dans un flacon, contenant du pyrrole, prend une teinte pourpre foncée, inaltérable par le chlore. Le papier et le linge ne sont pas colorés, dans les mêmes circonstances, et ce n'est pas à la fibre, mais à la même substance renfermée dans le bois, qui procure la couleur jaune avec le cyanole, qu'on doit attribuer ce phénomène. On en découvre la présence dans l'huile de houille, en agitant l'huile avec un peu d'acide hydrochlorique, et en imbibant un copeau de bois de pin, qui se colore aussitôt en rouge vif. L'acide nitrique produit la même couleur sur le pyrrole.

Acide carbolique.

Acide carbolique. On obtient cet acide en agitant fréquemment ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 parties d'eau. La chaux s'empare de l'acide carbolique, qu'on lui enlève par l'acide hydrochlorique. Il se dépose dans le liquide sous forme d'une huile brune; on la lave à l'eau et la soumet à une nouvelle distillation. On termine cette dernière, quand environ 1/3 de l'huile est passé. Le produit est de l'acide carbolique passablement pur, et le résidu dans la cornue contient d'autres huiles. On mêle au produit une quantité d'eau suffisante, pour dissoudre l'huile

et précipite cette solution par l'acétate de plomb basique. Le précipité obtenu est cailleboteux, de l'apparence du chlorure d'argent; c'est du carbonate de plomb basique. On le lave à l'eau et le distille avec autant d'acide sulfurique, étendu d'un peu d'eau, qu'exige l'oxide de plomb. D'abord on obtient un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et ensuite l'acide carbolique en gouttes onctueuses, que l'on recueille à part. Il n'est pas même nécessaire de précipiter par l'acétate de plomb basique, comme on en a en vue de séparer l'acide carbolique de la kréosote, et que cette dernière, d'après *Runge*, ne se trouve pas dans l'huile de houille. On distille de rechef avec de l'eau, le premier tiers cité plus haut, et le rectifie ensuite par une addition de 5 o/o d'hydrate de potasse. Il passe d'abord un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et à la fin de l'acide carbolique pur, que l'on rassemble à part. L'acide carbolique forme alors une huile douée d'un pouvoir réfringent considérable. Souvent on l'obtient par suite de circonstances inconnues, en aiguilles transparentes, longues de 2 pouces, infusibles à + 15. Mais cet acide solide se liquéfie de nouveau dans des flacons fermés sans qu'on en connaisse la cause. Il possède une odeur pénétrante, qui, lorsque l'acide est étendu, ressemble à celle du castoréum (1). Sa saveur est très stiptique et mordante; il produit sur la peau une sensation brûlante, et l'endroit mouillé blanchit et se gonfle lorsqu'on l'humecte d'eau. L'épiderme se dégage au bout de quelques jours. Les vapeurs de cet acide n'incommodent ni la respiration ni la vue. L'acide carbolique est d'une densité de 1,062 à +20°; son point d'ébullition est à +197°5;

(1) *Bley* (Annalen der Pharm. IX. 294) rapporte que l'on obtient, par la distillation des lignites de Greusslitz, une huile kréosotifère et une résine molle qui possède une odeur parfaitement analogue à celle du castoréum. Il serait possible que cette dernière provînt d'une combinaison d'acide carbolique, quoiqu'il soit vrai qu'une odeur faible de kréosote rappelle aussi celle du castoréum.

il est inflammable et brûle avec une flamme jaune et très-fuligineuse. Il fait sur le papier des taches grasses, qui disparaissent peu à peu; il ne rougit pas le tournesol. S'il montre une réaction acide, il renferme de l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, dont 100 parties n'en dissolvent que 3,26 à +20°. Au moyen du chlorure de sodium, on peut reprécipiter une partie de l'acide dissout. Avec l'alcool et l'éther, il se mêle en toute proportion. Il dissout le soufre en se colorant en jaune. Le liquide saturé à chaud, se prend par le refroidissement en une masse cristalline presque blanche. Le chlore le rougit et l'altère, en dégageant de l'acide hydrochlorique. Il redevient incolore par la distillation; mais il présente alors un nouveau liquide. L'iode se dissout dans l'acide carbolique avec une couleur brun-rouge. L'acide sulfurique le dissout sans le rougir ou le noircir et l'eau ne le précipite pas de cette solution; lorsqu'on la fait bouillir, elle prend une teinte rose-pâle. L'acide nitrique de 1,27 le colore en brun foncé, et quand on agite le mélange, il se forme une résine noire qui se sépare d'un liquide rouge. Par l'action du potassium; il se transforme en carbolate de potasse, avec dégagement d'hydrogène. Il paraît donc contenir de l'eau, combinée chimiquement; lorsqu'on agite le liquide, la réaction peut-être accompagnée d'explosion. Cet acide présente la propriété remarquable que, lorsqu'on plonge un copeau de bois de pin dans la solution aqueuse, et ensuite dans l'acide hydrochlorique, ce bois se colore en bleu par la dessiccation, et cette couleur n'est point détruite par le chlore. Les carbolates à base alcaline sont des combinaisons cristallisées incolores et très solubles, sans réaction alcaline. Tous les carbolates produisent sur du bois de pin, trempé dans l'acide hydrochlorique ou nitrique, cette couleur bleue, qui, au bout d'une demi-heure ou d'une heure, acquiert son plus haut degré d'éclat. Une dissolution trop concentrée de ces sels donne une couleur moins belle, et mêlée de brun, quand on emploie de l'acide nitrique. L'acide carbonique n'est point expulsé par l'acide carbolique. *Le carbolate de potasse* s'obtient en mélan-

geant l'acide avec de la potasse caustique ou par l'oxidation du potassium dans l'acide. Il cristallise par le refroidissement en fines aiguilles blanches; il est soluble dans l'alcool et l'eau. Par la distillation sèche une grande partie de l'acide se sépare inaltérée. *Le carbolate d'ammoniaque* se prépare en saturant l'acide par du gaz ammoniaque; c'est un sel volatil et incolore. *Le carbolate de chaux* s'obtient en agitant l'acide avec du lait de chaux; l'acide forme, avec cette base, un sel neutre et un sel basique, soluble dans l'eau. Le sel basique renferme 100 parties d'acide combinées à 48,35 de chaux. L'acide carbonique décompose la solution de ces sels, sans en séparer toute la chaux. Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du sel basique dans un vase ouvert, il se dégage de l'acide carbolique, tandis que, du carbonate et du carbolate surbasique de chaux se précipitent, en adhérant fortement au vase. Alors la solution doit contenir le sel neutre. Ce dernier se décompose par l'évaporation dans des vases ouverts. La solution concentrée du sel basique est précipitée par une addition suffisante d'alcool à 90 0/0. Le précipité est un sel surbasique, et il reste dans la solution un sel acide. *L'oxide de plomb* forme, avec l'acide carbolique, des sels acide neutre et basique. On obtient le sel neutre, en versant goutte à goutte de l'acétate basique de plomb à une solution alcoolique d'acide carbolique; de manière à ajouter le sel de plomb jusqu'à ce que le précipité formé se soit redissout, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide carbolique se trouve saturé. On abandonne ensuite la solution à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi une eau-mère d'acétate neutre de plomb, et une huile facile à séparer; c'est du carbolate neutre de plomb. L'alcool le dissout et le dépose par l'évaporation; l'eau, au contraire, le décompose, car elle s'empare de l'acide carbolique presque pur de plomb, et sépare un sel basique blanc. Le sel acide se prépare en dissolvant le sel basique, dans un excès d'acide carbolique. Il est inaltérable à l'air; mais il se sèche en un vernis éclatant parfaitement soluble dans l'alcool, et qui est décomposé par l'eau, en laissant

le sel basique. Pour préparer le sel basique, on précipite une solution d'acide carbolique par de l'acétate basique de plomb; il se présente sous forme d'un précipité blanc cailleboteux, qui se desséche après le lavage en une poudre blanche. A +138°, il jaunit légèrement et à +200, il se fond en une masse gris-noire et éclatante, à une température encore plus élevée, il distille un peu d'acide carbolique décomposé et il reste un résidu noir. Le sel fondu à +200 contient 65,08 oxide de plomb, et 34,92 d'acide carbolique.

L'acide carbolique se comporte d'une manière particulière avec plusieurs substances organiques. A +100° il dissout un peu d'indigo, qui, au bout de quelques jours, blanchit dans la solution même, par l'influence de l'air et de la lumière. L'alcool ne précipite pas le principe colorant de la solution, à moins qu'on ne l'y ajoute en grande quantité. L'éther fait perdre la couleur à la solution déjà au bout de quelques heures. Le caoutchouc ne s'y gonfle pas et n'en est pas dissout, pas même par l'ébullition. L'ambre s'y dissout en très petite quantité, tandis que la colophane et le copal s'y dissolvent complètement et avec facilité. L'alcool qui contient de l'acide carbolique, dissout aussi le copal; mais la solution dépose par la dessiccation une masse molle, qu'on peut employer comme vernis. L'acide carbolique dissout dans l'eau est nuisible aux végétaux et aux animaux. Une sangsue y devient blanche et meurt au bout de quelques minutes. Une solution concentrée de colle est précipitée par une solution concentrée d'acide carbolique; le précipité se redissout d'abord, puis la colle se sépare en flocons blancs. De la colle sèche ne s'y gonfle pas; mais se transforme en une masse blanche et visqueuse, qui se laisse mêler avec l'eau en une bouillie, sans pourtant se dissoudre, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau chaude. Elle est fusible et fondue, elle sent l'acide carbolique; mais elle ne gélatine pas et se laisse tirer en fils; à la fin elle se dessèche en une masse dure, composée de colle et d'acide carbolique. L'albumine est coagulée par l'acide carbolique, même par une solution qui n'en contient que 1/100. Le coagulum est

soluble dans un excès d'albumine, le lait ne se caille pas, mais il s'en sépare quelques flocons. Une peau gonflée n'est point tannée par une solution aqueuse d'acide carbolique, qui prévient pourtant sa putréfaction. Les substances animales putrides perdent instantanément leur odeur infecte par l'action de cet acide. Les parties charnues se contractent et durcissent; dans tous ces cas, l'acide carbolique se combine avec ses substances animales, et on peut reconnaître sa présence, au moyen de l'acide nitrique, qui produit aussitôt la couleur rouge caractéristique.

Acide rosolique et acide brunolique.

Acide rosolique et acide brunolique. Le résidu de la préparation de l'acide carbolique, resté dans la cornue, après la distillation à moitié, est noire et tenace; il renferme deux acides que *Runge* nomme acides *rosolique* et *brunolique*. On épuise le résidu par de l'eau tant qu'on remarque encore l'odeur de l'acide carbolique, le dissout ensuite dans un peu d'esprit de vin et mêle cette solution à du lait de chaux. On obtient ainsi une solution rose très belle de rosolate de chaux, et un précipité brun de brunolate de chaux; au moyen d'acide acétique on sépare l'acide rosolique de la solution rouge et on le combine de nouveau à du lait de chaux. On sépare ainsi encore un peu de brunolate de chaux; cette opération doit être répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de brunolate de chaux. On précipite alors par de l'acide acétique, lave et dissout dans l'alcool. On obtient, par l'évaporation l'acide rosolique, sous forme d'une masse solide, vitreuse et dure, d'une couleur orange; il se comporte comme un véritable pigment, et produit avec les mordants convenables des couleurs et des laques qui, sous le rapport de l'éclat, peuvent rivaliser avec la safre, la cochenille et la garance. Le brunolate de chaux est décomposé par l'acide hydrochlorique; pour séparer l'acide rosolique de l'acide brunolique, il

faut combiner ce dernier à plusieurs reprises avec de la chaux qui retient de l'acide rosolique, et la séparer par de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que la chaux ne soit plus colorée. On dissout l'acide brunolique dans de la soude caustique. On le précipite par l'acide hydrochlorique et le redissout dans l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool, on obtient à l'état d'une masse éclatante, vitreuse, semblable à l'asphalte et très friable. Les combinaisons avec les bases salifiables sont brunes et pour la plupart insolubles.

Reichenbach (1) a cherché à démontrer que plusieurs de ces corps n'étaient rien autre que ceux qu'il avait déjà découverts dans les produits de la distillation du bois. Ainsi l'acide carbolique, par exemple, ne serait que de la kréosote. *Runge* (2) s'est défendu contre ces imputations. Il est impossible à celui qui n'est pas dans le cas de comparer directement les deux produits de distillation, d'acquérir une conviction positive à ce sujet. Cependant si ces données ne sont pas erronées, il est évident que les produits de *Runge* et ceux de *Reichenbach* ne sauraient être identiques.

Esprit acétique.

Dumas (3) rapporte que la combinaison qu'on obtient en faisant passer du chlore à travers de l'esprit acétique anhydre et que *Liebig* nous a déjà fait connaître, se forme de telle manière que 2 atomes de chlore s'emparent de 2 atomes d'hydrogène de la substance, et se dégagent comme acide hydrochlorique; tandis que ces 2 atomes d'hydrogène sont substitués par 2 autres atomes de chlore qui restent combinés avec le liquide. Cette substitution est telle qu'en admettant l'esprit acétique comme composé de $C^3H^4O+H^2$, il se se-

(1) Poggend. Annal. XXX. 497.
(2) Ibid. XXX. 328.
(3) Dumas, Traité de Chimie appliquée aux Arts, V, 182.

rait transformé, par l'échange du dernier membre en C^3H^4 $O+Cl^2$.

Acide benzosulfurique.

Dans mon Annuaire précédent, j'ai indiqué la découverte qu'a faite *Mitscherlich*, d'un acide particulier nommé *acide benzosulfurique* (*benzinschwfelsœure*). Depuis, le même chimiste a donné de plus amples détails sur ce corps (1). On l'obtient par la combinaison de la benzine avec l'acide sulfurique anhydre; il s'y produit en outre deux autres corps que je vais aussi décrire. On ajoute à l'acide sulfurique anhydre, de la benzine en petites portions, tant que l'acide en prend, ou bien jusqu'à ce que le tout se soit transformé en un sirop, dont la nature n'est point encore déterminée, mais de laquelle l'eau sépare les trois combinaisons suivantes :

Sulfobenzide.

1°. *Sulfobenzide.* Lorsqu'on mêle le sirop avec un peu d'eau, il s'y dissout; mais par une forte addition d'eau à cette solution, il s'en sépare une substance cristalline, qui se monte à 5 ou 6 pour cent de la benzine employée; elle est peu soluble dans l'eau, avec laquelle on peut donc en séparer l'acide qui y est attaché. On l'obtient en cristaux distincts, en la dissolvant dans l'éther et l'abandonnant à l'évaporation spontanée. Le sulfobenzide possède les propriétés suivantes : il est sans goût ni odeur, fusible à $+100°$, : à une température plus élevée (entre le point d'ébullition du soufre et celui de mercure), il commence à bouillir et se sublime sans altération. Les acides concentrés le dissolvent et l'eau le sépare de ces solutions; il ne se combine pas aux alcalis; il n'est pas très-inflammable, ce qui permet de le distiller sur du nitrate

(1) Poggend. Annal. XXXI. 382, XXXII. 227.

ou chlorate de potasse. Jeté sur ces sels, en fusion et dégageant de l'oxigène, il brûle avec détonnation; à la température ordinaire, le chlore et le brôme ne l'altèrent guère; mais chauffé dans les vapeurs de ces corps, il se décompose en formant du chlorure ou du brômure de benzine. D'après *Mitscherlich*, le sulfobenzide a la composition suivante :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.........	66,42	12
Hydrogène.......	4,52	10
Soufre..........	14,57	1
Oxigène.........	14,49	2.

La formule est donc $C^{12}H^{10}+SO^{2}$, c'est-à-dire, un atome d'acide sulfureux combiné avec un atome de carbure d'hydrogène. Ce dernier, quoique n'ayant pas encore été isolé, constitue une foule de combinaisons; on a donc proposé de lui donner le nom de *benzide*. Il est évident que dans la formation du sulfobenzide, 2 atomes d'acide sulfurique exercent sur un atome de benzine, une réaction telle que l'un de ces atomes se transforme en acide hydraté, tandis que l'autre perd un atome d'oxigène qui forme de l'eau avec 2 atomes de l'hydrogène de la benzine.

Acide benzosulfurique.

2°. *Acide benzosulfurique.* Lorsqu'on sature la solution aqueuse dont on a séparé le sulfobenzide par du carbonate de baryte, tout l'acide sulfurique libre est précipité, et l'on obtient un sel de baryte soluble; on décompose exactement ce dernier par du sulfate de deutoxide de cuivre, qui précipite du sulfate de baryte, et il reste dans la solution 2 sels de cuivre, dont l'un cristallise par une concentration suffisante, mais dont l'autre, qui reste dans l'eau-mère, se précipite sous forme de poudre, par une concentration continue. Le sel cris-

tallisé contient l'acide appelé *acide benzosulfurique*. *Mitscherlich* indique encore une autre méthode, moins dispendieuse, pour préparer le sel de cuivre cristallisé. A cet effet, l'on dissout la benzine dans de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen jusqu'à saturation, avec la précaution de refroidir le mélange de tems à autre, pour prévenir un trop grand échauffement. Quand l'acide se trouve saturé de benzine, on le verse dans de l'eau, et il se sépare environ 1 à 2 pour cent de sulfobenzide du poids de la benzine employée. On sature ensuite la liqueur acide par du carbonate de baryte, précipite exactement au moyen de sulfate de deutoxide de cuivre, filtre et évapore à cristallisation. L'on peut aussi abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée jusqu'à ce qu'elle soit sèche, et l'on obtient ainsi ce sel jusqu'à la dernière goutte. On le dissout dans l'eau, le décompose par du sulfure d'hydrogène, et évapore la liqueur à consistance syrupeuse, pour que l'acide se prenne en cristaux. L'acide seul ne supporte pas de température élevée sans se décomposer; mais ses sels neutres résistent à une température de 200° sans être troublés par les sels de baryte, quand on les a redissous. *Mitscherlich* a analysé le sel de cuivre de cet acide, et a trouvé qu'il contient 1 atome de deutoxide de cuivre combiné avec 12 atomes de carbone, 10 atomes d'hydrogène, 2 atomes de soufre, et 5 atomes d'oxigène, ce qui, exprimé en centièmes, donne:

	Centièmes.	Atomes.
Carbone......	48,739	12
Hydrogène....	3,315	10
Soufre.......	21,378	2
Oxigène......	26,568	5

Son poids atomique est donc =1881,978, et sa capacité de saturation =5,314 ou 1/5 de son oxigène. Cette composition s'accorde avec 1 atome de benzide et 1 atome d'acide hyposulfurique=$C^{12}H^{10}+S^2O^5$. On peut encore la représenter d'une

autre manière, peut-être plus juste, savoir : comme équivalent à 1 atome de sulfobenzide, et 1 atome d'acide sulfurique $=C^{12}H^{10}SO^2+SO^3$, ce qui donne dans l'acide cristallisé 1 atome d'acide sulfurique hydraté, et dans ses sels, 1 atome d'une base sulfatée. Ce mode de composition est encore appuyé par la circonstance que le sulfobenzide dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, se convertit précisément en acide benzosulfurique.

Les sels de cet acide n'ont été ni étudiés ni décrits d'une manière plus étendue; on sait seulement que l'acide forme des combinaisons cristallisables avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, l'oxide de zinc, le protoxide de fer, le deutoxide de cuivre et l'oxide d'argent.

3°. L'acide du sel pulvérulent n'a pas encore été examiné, quoique la connaissance de sa nature soit très importante pour expliquer l'action réciproque de l'acide sulfurique et de la benzine, comme il paraît que l'acide du sel pulvérulent en est le produit le plus abondant.

Nitrobenzide.

Mitscherlich a découvert plusieurs combinaisons produites par l'action d'autres corps sur la benzine. Il a trouvé que l'acide nitrique pur, le plus concentré possible, n'agit pas sur la benzine; tandis que l'acide nitrique rouge-fumant se comporte tout différemment. L'action qui se manifeste entre ce dernier et la benzine, est si violente, que le mélange s'échauffe fortement; mais elle n'a lieu que si l'acide a été chauffé doucement, après quoi l'on ajoute la benzine par petites portions. Il s'y produit une nouvelle combinaison, qui se dissout dans l'acide, mais qui, par le refroidissement, se sépare sous forme d'une huile surnageant à la surface. On obtient une quantité plus considérable en mélangeant l'acide avec de l'eau; le produit formé se dépose au fond parce qu'il est spécifiquement plus pesant que l'acide étendu; on agite cette huile avec de l'eau et la soumet à la distillation. *Mitscherlich*

l'a nommée *Nitrobenzide* (1). C'est un liquide jaune d'une saveur très sucrée et d'une odeur particulière, analogue à celle de l'huile de cannelle ou de l'huile d'amandes amères. Sa densité est égale à 1,209 à +15°. Il bout à +213°, la densité de sa vapeur varie à diverses expériences entre 4,4 et 4,35. Il distille sans se décomposer; refroidi jusqu'à +3, il commence à cristalliser en aiguilles. Il est presqu'insoluble dans l'eau; il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Il se dissout à l'aide d'une chaleur douce dans les acides étendus; l'eau l'en précipite. On peut le distiller sur de l'acide nitrique et sur de l'acide sulfurique tant soit peu étendu. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se noircit, et il se dégage de l'acide sulfureux, à la température ordinaire de l'air; le chlore et le brôme sont sans action sur lui, les hydrates de potasse et de chaux le laissent également intacts, et on peut ainsi distiller le nitrobenzide sur ces bases; en contact avec du potassium doucement chauffé, il produit une explosion qui brise le vase. *Mitscherlich* l'a trouvé composé de la manière suivante :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone..............	58,53	12	58,93
Hydrogène............	4,08	10	4,01
Azote................	11,20	2	11,37
Oxigène..............	25,99	4	25,69

Son poids atomique est donc=1556,84. Si l'on compare cette composition à la densité de sa vapeur, on trouve que le gaz contient 1 vol. d'oxigène, 1/2 vol. d'azote, 2 vol. 1/2 d'hydrogène et 3 vol. carbone condensés en un seul, et que la densité calculée là-dessus, est égale à 4,294. On peut l'envisager comme une combinaison de 1 atome de benzide et 1 atome

(1) Poggend. Ann. XXXI. 625.

d'oxide d'azote composé de 2 atomes d'azote et 4 atomes d'oxigène, c'est-à-dire$=C^{12}H^{10}+N^2O^4$. Il est difficile de concevoir comment, par une telle quantité d'oxigène, cette combinaison se comporte d'une manière aussi indifférente avec les alcalis. Comme la saveur sucrée rappelle la composition d'une liqueur éthérée, on serait tenté de le prendre pour une combinaison de l'acide nitreux, avec un oxide du benzide$=C^{12}H^{10}O+N^2O^3$; c'est précisément la formule de l'éther vineux nitreux, auquel se trouvent ajouté 8 atomes de carbone.

Azotobenzide.

Mitscherlich a découvert encore un corps, qui se rattache aux précédents et qu'il nomme *azotobenzide* (stickstoff benzid). Lorsqu'on dissout le nitrobenzide dans l'alcool et qu'on y ajoute une solution de potasse, en ayant soin de chauffer doucement le mélange, il se manifeste une réaction violente. Il se forme un sel de potasse qui ne contient pas d'acide nitrique, mais dont l'acide n'a point été examiné. Un excès de potasse est sans action sur ce nouveau produit. La liqueur est colorée en rouge. Soumise à la distillation, elle donne d'abord de l'alcool, et, vers la fin, un corps rouge, qui se solidifie en gros cristaux. On presse ces derniers entre du papier Joseph, pour les purifier du liquide adhérent; on les dissout ensuite dans l'éther, abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, et l'on obtient ainsi des cristaux très-distincts d'azotobenzide. Ce corps est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en prend une teinte jaune et se trouble par le refroidissement. Il se fond à + 65, bout à + 193°, et distille sans s'altérer. Lorsqu'on fait passer la vapeur à travers un tube incandescent, elle se décompose; elle donne avec les acides sulfurique et nitrique, des solutions qui sont précipitées par l'eau. Lorsqu'on chauffe la

---

(1) Poggend. Annal. XXXII. 225.

dissolution sulfurique, elle se carbonise en dégageant du gaz sulfureux. La composition de ce corps est la suivante :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone	79,30	12
Hydrogène	5,30	10
Azote	15,40	2.

Son poids atomique est par conséquent = 1156,678. On voit donc que le benzide ou $C^{12} H^{10}$ joue le même rôle dans toute la série de ces corps ; c'est ainsi qu'on le trouve combiné avec 1 atome double d'azote, 1 atome d'acide sulfureux, 1 atome d'acide hyposulfurique, et, si je puis m'exprimer ainsi, avec 1 atome d'acide hyponitrique. Cependant, la substitution de corps oxidés à des corps simples, dans le cas actuel, à l'azote, ne se rencontre que rarement ; mais en admettant comme base la composition indiquée pour le nitrobenzide, d'après laquelle ce corps est un oxide de benzide = $C^{12} H^{10} O$, il en résulte que cet atome d'oxigène est échangé pour 1 double atome, c'est-à-dire 1 équivalent d'azote. Alors le nitrobenzide est égal à du nitrite d'oxide de benzide, le sulfobenzide à de l'hyposulfite d'oxide de benzide, et ces corps appartiennent à la classe des éthers. Je dois néanmoins faire observer que tout ceci n'est qu'une manière de se représenter, au premier aspect, la nature de ce corps extraordinaire et son analogie avec d'autres corps que nous supposons connus, ou dont nous supposons la composition connue.

Benzine et chlore.

Mitscherlich (1) a trouvé plus tard, qu'en exposant la benzine à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires,

(1) Traité de Chimie, par Mitscherlich. Édit. allem. I. 667, 2e édit.

ce gaz en est absorbé; il se forme dans le vase un nuage, et il se dépose une combinaison cristalline; cette combinaison est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther, et peut être obtenue en cristaux distincts, par l'évaporation de ces dernières solutions. Elle se fond dans l'eau chaude, et se soldifie à peu près à + 50; elle bout à + 150, en dégageant un peu de gaz acide hydrochlorique, mais distille en majeure partie sans altération et sans résidu. Mêlée avec de la chaux, elle se décompose en partie par la distillation; la partie non décomposée cristallise, et celle qui est décomposée, se conserve à l'état liquide. *Péligot* (1) a trouvé que la benzine peut encore se combiner avec plus de chlore, en séparant de l'acide hydrochlorique, de manière à former une masse jaune et tenace. Cette masse est entremêlée de cristaux de chlorure de benzine, dont on peut la délivrer au moyen d'un peu d'alcool chaud, qui laisse les cristaux. D'après *Péligot*, le corps jaune est composée de la manière suivante:

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.........	25,50	1	25,16
Hydrogène.......	2,06	1	2,06
Chlore...........	72,44	1	72,78.

La vapeur de benzine contenant 3 volumes de carbone et 3 volumes d'hydrogène, il résulte de l'analyse, que cette combinaison est formée d'un volume de chlore et d'un volume de vapeur de benzine.

Benzone.

Péligot (2) a trouvé en outre, que le benzoate de chaux cristallisé $= CaOBzO^3 + H^2O$, donne, par la distillation sèche à environ +300°, une huile brune, et laisse du carbonate de chaux;

(1) Annal. de Ch. et de Phys. LV. p. 66.
(2) Ibid. p. 59.

qu'on soumet cette huile à une nouvelle distillation, elle fournit de la benzine; mais dès que cette dernière est distillée, le point d'ébullition s'élève jusqu'à + 250°, et il passe ensuite un liquide oléagineux; il le nomma *benzone*. Il contient en dissolution un carbure d'hydrogène cristallisé, savoir de la naphtaline = C^5H^4, qui se dépose en séjournant plus longtemps à une température de — 20°. On recueille la benzone, et elle est pure. C'est une huile épaisse et incolore, tirant pourtant un peu sur le jaune, ce qu'il est impossible d'éviter. Son odeur est désagréable et quelque peu empyreumatique; elle bout à + 260°, et distille sans altération. L'acide sulfurique la décompose, mais non pas l'acide nitrique; elle ne se combine pas avec l'hydrate de potasse; elle absorbe le chlore, en formant de l'acide hydrochlorique et une substance cristalline. Sa composition, d'après *Péligot*, est la suivante:

	Analyses.	Atomes.	Calcul.
Carbone.........	87,1—87,6	13	86,5
Hydrogène......	5,6— 5,7	10	5,4
Oxigène........	7,3— 6,7	1	8,1.

Les différences entre le résultat calculé et l'analyse qui, par exemple, pour le carbone, s'élèvent de 0,6 jusqu'à 0,9 centièmes, est plus considérable qu'on ne saurait l'attendre; mais elles peuvent provenir d'une quantité retenue de naphthaline, qui, en suivant le procédé de *Péligot*, ne peut être séparée complètement. Ce corps est donc $C^{13}H^{10}O$; avec 1 atome de moins, ce serait du benzide, et avec 1 atome de plus, ce serait le premier degré d'oxidation du radical de l'acide benzoïque. On peut l'envisager comme une combinaison de 1 atome benzide et 1 atome d'oxide de carbone=$C^{12}H^{10}$ + CO. *Mitschserlich* lui a donc donné le nom de *carbobenzide*. *Péligot* a cherché à prouver l'exactitude de la composition indiquée, par la circonstance que, si l'on emploie 1 benzoate neutre parfaitement anhydre, il reste 1 atome d'acide carbo-

nique combiné avec la base, et que si l'on déduit de $C^{14}H^{10}O^{3}$, 1 atome de carbone et 2 atomes d'oxigène, il reste $C^{13}H^{10}O$, savoir la formule de la benzone; le rapport entre ces produits de distillation ne se trouve nullement mentionné. *Péligot* avait soumis à la distillation un sel hydraté; au commencement de la réaction produite par la chaleur, il aurait donc dû se séparer une partie de l'eau, ensuite serait venue la décomposition du mélange en sel anhydre et hydraté. Si le sel hydraté est décomposé, la moitié de l'acide et l'eau de cristallisation forment du carbonate de chaux et de la benzine; on ne peut se rendre compte de la manière dont se décompose la moitié restante, mais elle ne se sublime pas sans altération. Mais si le sel anhydre est décomposé, on ne peut obtenir rien d'autre que du carbonate de chaux et de la benzone; mais on obtient en même temps de la naphtaline, et le résidu de carbonate de chaux est noir et contient du charbon. *Péligot* explique la formation de la naphthaline, en admettant qu'il se produit 5 atomes de cette substance de 2 atomes de benzone, qui perdent 1 atome de carbone et 2 atomes d'oxigène, c'est-à-dire 1 atome d'acide carbonique; mais aussi long-temps que tous les produits de cette opération ne seront pas déterminés, tels que le charbon, le carbonate de chaux en résidu, l'acide carbonique, et peut-être aussi de l'oxide de carbone, qui s'échappe (car il disparaît ici plus de carbone que la chaux n'en peut retenir comme acide carbonique), et enfin de l'eau, qui accompagne le produit distillé, on ne saurait regarder la marche de l'opération comme exacte.

Naphtaline.

Mitscherlich (1) a soumis la naphtaline à une nouvelle analyse; il l'a trouvé composée de 93,88 carbone et 6,12 hydrogène $= C^{5}H^{4}$, c'est-à-dire exactement comme l'avait trou-

(1) Poggend. Annal. XXXIII. 336.

vée *Faraday*, et d'une manière qui coïncide le mieux avec les analyses des sulfonaphthalates.

Chlorure de naphthaline.

Je dois encore ajouter à ce que j'ai déjà rapporté dans l'Annuaire précédent, sur la combinaison du chlore avec la naphthaline, l'observation suivante de *Laurent* (1). Ce chimiste en a découvert deux combinaisons, savoir une solide $= C^5H^4 + Cl^2$, et une liquide, qui dégage de l'acide hydrochlorique, par la distillation et se solidifie $= C^5H^3Cl$. Lorsqu'on soumet ce dernier corps à l'action du chlore à froid, on obtient une nouvelle combinaison cristallisée $= C^5H^3 + Cl^5$; à chaud, au contraire, il en résulte une autre substance également cristallisée, dont la composition $= C^5H^2 + Cl$.

Quand on fait agir du brôme sur de la naphthaline, il se dégage de l'acide hydrobromique, et l'on obtient un corps cristallisé $C^5H^3 + Br$. Lorsqu'on verse quelques gouttes de brôme sur le corps $C^5H^3 + Cl$, la moitié du chlore est expulsée, et il se forme une masse cristalline blanche, composée d'après la formule $C^5H^3 + ClBr^2$.

Les corps végétaux suivants ont été analysés : les graines de cocculus par *Pelletier* et *Couërbe* (2); la racine de valeriana officinalis, par *Trommsdorff* l'aîné (3); les baies de rhus coriara, par le même (4); le cardamomum minus, par le même (5). De plus, la garance d'Alsace et celle d'Avignon, par *Schlumberger* (6); l'écorce de galipoca officinalis, par *Husband* (7); la racine de astragalus exscapus, par *Fleurot* (8); l'écorce de prunus virginiana, par *Proctor* (9); la racine de cimicifuga racemosa, par *Filghmann* (10); les feuilles de morus alba, par *Lassaigne* (11); la racine de dictamnus albus, par

(1) Poggend. Annal. 320. (2) Annal. de Chim. et de Phar. LIV. 178. (3) Annal. des Pharm. X. 213. (4) Ibid. p. 328 (5) Ibid. XI. 25. (6) Ibid. (7) Journal de Chimie méd. X. 334. (8) Ibid. p. 656. (9) Ibid. p. 674. (10) Ibid. p. 676. (11) Ibid. p. 676.

Herberger (1); la semence de colium temulentum, par *Bley* (2); les feuilles de vigitalis purpurea, par *Delding* (3); Enfin *Griscom* (4) analysa le apocynum cannabinum; *Bonastre* (5) la semence de hibiscus babel-moschus; *Creutzburg* (6) le chenopodium foetidum; *Herberger* (7) la parmelia parietina; et *Ledannois* (8) les fruits de sycios edulis.

---

(1) Buchner's Répertoire, XLVIII. 108. p. 1. (2) Ibid. p. 169. (3) Journal de Pharm. XX. 98. (4) Ibid. XX. p. 99. (5) Ibid. p. 381. (6) Kastner's Archiv. f. Chem. und Meteor. VII. 345. (7) Buchner's Répert. XLVII. 179. (8) Annal. des Pharm. XII. 341.

CHIMIE ANIMALE.

Influence de l'électricité sur la vie animale.

Donné a montré que lorsqu'on met en contact l'un des fils conducteurs du multiplicateur électrique, avec la muqueuse de la bouche, et l'autre en dehors, avec la peau, il en résulte une déviation de l'aiguille magnétique. Ceci provient, comme *Donné* l'observe avec raison, de ce que la salive réagit alcalin et la transpiration acide. *Matteuci* (1) cherche à expliquer ce fait, comme étant le résultat d'un état électrochimique contraire, entre la muqueuse et la peau extérieure, et qui serait la cause primitive de la constitution différente des liquides secrétés aux deux pôles. Il cherche à consolider cette opinion, au moyen de plusieurs expériences, faites sur l'estomac et le foie des lapins. Je renvoie à son mémoire, car je ne crois pas qu'elles fournissent un résultat qui puisse être appliqué à la physiologie.

Wilson Philip (2) a cherché à démontrer que l'influence électrique du système nerveux, sur le sang artériel, est la cause de la chaleur animale, et il croit pouvoir prouver cette assertion par l'expérience suivante. Dans un bain-marie de 36°, 2/3 (98°F), il disposa 2 tasses, chauffées préalablement à la même température, dans lesquelles il recueillit le sang, coulant des artères d'un lapin vivant. Dans l'une de ces tasses il dirigea les fils des pôles d'une batterie électrique; il laissa la seconde abandonnée à elle-même. Il trouva ainsi que, dans la tasse exposée à l'influence électrique, la température s'était élevée, au bout d'une minute, de 87°F à 100°F; après une minute et demie, à 102°F, après quoi elle s'abaissa peu à peu, de ma-

---

(1) Annal. de Chimie, LVI. 440.
(2) Notices de Froriep. n° 919.

nière qu'elle se trouva reportée à 98°, avant qu'il se fût écoulé 3 minutes et demie, à compter du moment de la saignée, le refroidissement avançant alors de plus en plus. Dans l'autre tasse, la température tomba tellement, qu'un quart de minute après la saignée, elle se trouva à 96F. La même expérience, répétée avec du sang veineux, n'offrit aucun dégagement de chaleur. Si ces observations sont justes, elles sont, sans contredit, d'un grand intérêt, mais elles serviraient difficilement à prouver l'assertion de *Wilson Philip*.

Marianini (1) a publié de nombreuses recherches sur l'influence des courants électriques sur les muscles. Elles font voir que les muscles, par l'application instantanée et répétée un grand nombre de fois d'un courant électrique, perdent la faculté de contraction, mais qu'ils l'acquièrent de nouveau, lorsqu'on fait agir les courants électriques en direction contraire; mais au bout de quelque temps, cette action cesse également, et les muscles reprennent leur contractibilité, par un second changement de direction. De cette manière, on peut alterner le mouvement, jusqu'à ce que toute force vitale soit éteinte dans les muscles. *Marianini* explique ce phénomène, par une accumulation d'électricité dans les muscles qui, par la direction inverse du courant, est d'abord annulée et procède ensuite en direction contraire. Je dois renvoyer, pour les détails, au mémoire original.

Examen de la graisse cérébrale.

Couërbe (2) a entrepris des recherches détaillées sur la graisse contenue dans le cerveau. On sait que déjà auparavant on y avait découvert trois espèces de graisses séparables l'une de l'autre. Ce chimiste en a encore séparé et examiné deux autres, et il a ainsi obtenu cinq différentes espèces.

(1) Annal. de Chim. LVI. 387.
(2) Ibid. LVI. 166.

A toutes ces graisses il a donné des noms nouveaux : il nomme *cérébrote*, la stéarine pulvérisée du cerveau (la *myélocone* de *Kühn*); *cholestérine*, la stéarine lamelleuse; *éléencéphole*, l'huile rouge, appelée jusqu'à présent élaïne cérébrale, et les deux corps gras jaunes ou bruns qu'il a découverts lui-même, *céphalote* et *stéaroconote*. Pour séparer ces diverses graisses, on épuise la cervelle broyée avec de l'éther, tant qu'il s'y dissout quelque chose, ce qui nécessite quatre macérations successives; ensuite l'on traite le cerveau par l'alcool anhydre bouillant, jusqu'à ce que de nouvelles portions d'alcool ne se troublent plus par le refroidissement. On lave la substance séparée par l'alcool avec de l'éther froid, qui s'empare de la stéarine cérébrale lamelleuse ou cholestérine; le résidu est la cérébrote. En éloignant l'alcool par distillation, on obtient une nouvelle quantité de ces corps gras, que l'on sépare au moyen d'éther, en cérébrote et cholestérine; cette dernière cristallise en lamelles, par le refroidissement de l'éther. La dernière eau-mère d'alcool contient encore un peu de graisse solide, et principalement l'élaïne cérébrale, savoir, l'éléencéphole. Pour obtenir cette substance pure, on se sert de l'eau-mère alcoolique, quand elle ne dépose plus de graisse solide; on filtre cette dernière à travers un linge, et au liquide passé, qui est trouble, on ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'il soit clair; on le fait ensuite évaporer doucement. Les graisses solides restent dans la liqueur éthérée, tandis que l'huile se dépose au fond sous forme de gouttes rouges, que l'on peut séparer. La solution éthérée contient particulièrement de la cholestérine et de la cérébrote. On distille la plus grande partie de l'éther, et le résidu, évaporé à l'air, présente une masse blanche. L'alcool bouillant en extrait de la cérébrote, de la cholestérine et de l'élénencéphole et laisse une graisse solide jaune ressemblant à de la cire jaune. On décompose ce résidu par de l'éther, qui laisse une poudre brunâtre de stéaroconote, et donne, par l'évaporation, une graisse d'un jaune sale, qui ne devient jamais assez dure pour être friable, c'est la céphalote.

Les graisses dissoutes dans l'alcool bouillant, sont particulièrement la cérébrote et la cholestérine; elles se déposent l'une et l'autre à l'état de poudre, tandis que l'éléencéphole reste dissoute. Les graisses précipitées sont traitées par l'éther froid, qui laisse de la cérébrote soluble seulement dans l'éther par la présence d'éléencéphole. L'éther, au contraire, dissout la cholestérine et la laisse cristalliser après l'évaporation.

Cérébrote.

La cérébrote est une graisse pulvérulente non fusible et insoluble dans l'éther. Sèche et chauffée doucement, elle est facile à pulvériser; les alcalis caustiques ne peuvent ni la dissoudre, ni la saponifier. Elle renferme du phosphore et du soufre, que l'on peut acidifier par l'acide nitrique et de l'azote. Elle doit être composée de carbone 67,818, hydrogène 11,100, azote 3,399, soufre 2,138, phosphore 2,332, oxigène 13,213.

Couërbe indique comme résultats obtenus, par diverses expériences, que la cérébrote, retirée du cerveau des aliénés, contient, avec même proportion des autres éléments, une plus grande quantité de phosphore, savoir : de 3 à 4 1/2 pour cent. La cérébrote extraite du cerveau des idiots ou des personnes infirmes, contient, suivant lui, moins de phosphore, seulement 1 pour cent et au-dessous. Il en tire la conséquence générale, que c'est à la quantité de phosphore qu'est due l'imbécillité, une grande vigueur d'esprit, ou l'exaltion qui se rencontre chez les aliénés.

Céphalote.

La céphalote est une graisse insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans 25 parties d'éther froid; elle se ramollit sous l'influence de la chaleur, sans se liquéfier, et est, après le refroidissement, d'une consistance tenace, qui permet de l'étendre comme le caoutchouc. Elle possède une si grande analogie avec ce dernier corps, qu'on pourrait l'appeler caoutchouc animal. L'alcool bouillant en dissout à peine une trace.

L'acide sulfurique ne l'attaque qu'à la chaleur de l'ébullition. L'action de l'acide nitrique est très-lente, même à chaud; l'eau régale l'attaque plus vivement et la dissout. L'eau précipite de cette solution une graisse incolore, soluble dans l'alcool. La potasse caustique dissout la céphalote et la saponifie. La céphalote donne des acides gras, jaunes, que l'on peut obtenir incolores en les purifiant convenablement. *Couërbe* l'a trouvé composée de carbone 66,362, hydrogène 10,034, azote 3,250, phosphore 2,544, soufre 1,259, oxigène 15,851. Le phosphore de la céphalote n'est point sujet à de telles variations que celui de la cérébrote. Le cerveau des fous enragés le contient, néanmoins, en quantité un peu plus grande.

Stéaroconote.

La stéaroconote possède une couleur brune sale; elle est inodore et infusible, et à l'état pur, insoluble dans l'alcool et l'éther, même bouillans. Elle se dissout dans les huiles grasses et volatiles. Son extraction, au moyen de l'éther, repose probablement sur sa solubilité dans l'éther, quand elle se trouve combinée à d'autres graisses; elle est insoluble dans l'eau. L'acide nitrique la dissout à chaud, et par l'ébullition, la solution dépose une graisse blanche acide, cette dernière se dissout dans l'alcool bouillant, et se précipite par le refroidissement en lamelles blanches éclatantes. Sa composition est la suivante : carbone 59,832, hydrogène 9,352, azote 9,264, phosphore 2,420, soufre 2,030, oxigène 17,120.

Éléencéphole.

L'éléencéphole est une huile rougeâtre et fluide, d'une saveur désagréable, qui se dissout en toutes proportions dans l'éther et les huiles grasses et volatiles. Elle est moins soluble dans l'alcool que dans l'éther; elle dissout aussi les autres corps gras du cerveau. Sa composition s'accorde parfaitement avec celle de la céphalote, et *Couërbe* la déclare isomérique avec ce corps.

Cholestérine.

La cholestérine est la graisse qui constitue en grande partie le cerveau. *Couërbe* l'envisage comme identique à celle qui se rencontre dans les calculs de bile. Elle se fond à + 145, mais ne reprend son état solide que lorsqu'elle est refroidie à + 115°. Lorsqu'on la touche entre + 20 et 115, elle se solidifie instantanément. D'après *Couërbe*, elle doit contenir 5,2 à 5,4 pour cent d'eau combinée chimiquement. L'acide nitrique la convertit en acide cholestérique; l'acide sulfurique lui communique une couleur rouge de sang; cependant elle paraît être plus soluble dans l'alcool que la graisse des calculs de bile, aussi cristallise-t-elle plus tard, et en lamelles plus alongées. La graisse des calculs de bile ne devient pas opaque pendant la fusion, comme le fait la cholestérine, en perdant de l'eau, quoique le point de fusion de ces deux corps soit le même. Ils présentent tous les deux la même composition, savoir :

		Graisse de calculs de bile.
	Couërbe.	*Chevreuil.*
Carbone...........	84,895	85,095
Hydrogène.........	12,099	11,880
Oxigène...........	3,006	3,025.

Quant à la composition théorique de ces corps gras, *Couërbe* présume que le radical peut être composé, par exemple, de 1 atome azote avec 1, 2, 3, etc., etc. atomes d'un carbure d'hydrogène $= C^9H^{18} = 9(CH^2)$, et que ce radical se trouve uni avec l'oxigène en un oxide. La formule de la stéaroconote serait par conséquent $= C^9H^{18}N + 2O$, celle de la cérébrote $= C^{27}H^{54}N + 4O$, celle de la céphalote $= C^{27}H^{54}N + 5O$. Il fait suivre ces comparaisons de quelques hypothèses théoriques sur la composition vraisemblable des bases végétales; ces formules ne renfermant ni le phosphore ni le soufre, et ces théories sur

les bases salifiables ne pouvant pas être justifiées convenablement par les analyses, je m'abstiens de tout détail sur ces spéculations, sans pourtant vouloir les déprécier.

Expériences sur l'acide carbonique libre contenu dans le sang.

L. Gmelin et *Fiedemann*, conjointement avec *Mitscherlich*, ont entrepris quelques expériences, dans le but de décider la question, si souvent combattue et résolue de diverses manières, savoir si le sang contenait de l'acide carbonique libre ou non. A cet effet, ils tirèrent du sang artériel et du sang veineux des veines d'un chien vivant, et le firent couler à travers un tube, directement dans une éprouvette, sur du mercure, pour éviter entièrement le contact de l'air. Le petit appareil à mercure fut placé aussitôt sous le récipient d'une machine pneumatique, et le vide en fut fait. Il en résulta un vide dans l'éprouvette au-dessus du sang, qui représentait ici un baromètre. Par suite de la rentrée de l'air, les éprouvettes se remplirent parfaitement, ce qui prouve qu'il ne s'était point dégagé de gaz du sang, pendant que la pression de l'atmosphère avait cessé. Cette expérience décide donc la question d'une manière incontestable. Les mêmes chimistes trouvèrent, au contraire, que le sang peut absorber du gaz acide carbonique libre, quoique lentement. Dans l'intervalle de 5 jours, le sang avait absorbé 1,+175 de fois son volume d'acide carbonique, et cette absorption augmenta tellement, pendant les 10 semaines suivantes, qu'elle s'éleva à la fin à 1,36 volume de celui du sang à + 10°. Cette quantité étant plus considérable que celle qu'eût pu absorber le sérum, il est évident que la première absorption de 1,2 provient d'une portion d'un carbonate alcalin; la dernière absorption a eu lieu probablement en même temps que la formation de l'ammoniaque. Pour s'assurer si l'alcali dans le sang s'y trouvait combiné à de l'acide carbonique, les expériences dans le vide furent répétées. Une moitié du sang fut mêlée avec de l'acide acétique, préalable-

ment purifié d'air par l'ébullition, et l'autre moitié fut employée telle qu'elle était. Par l'expulsion de l'air, au moyen de la pompe pneumatique, la première moitié laissa échapper une quantité de bulles, et lorsque la pression fut rétablie, il resta au-dessus du sang, de l'air non absorbé; ceci n'eut pas lieu avec l'autre moitié du sang non mélangé. Ces chimistes en tirent la conclusion, que les propriétés alcalines du sang ne proviennent pas d'un alcali caustique, mais plutôt d'un carbonate alcalin; car la potasse caustique aurait peut-être été convertie en albuminate alcalin, comme l'albumine du sérum possède la propriété de saturer une certaine portion d'alcali. Après avoir examiné les opinions de divers naturalistes, sur le mode de l'effet du sang sur l'air par la respiration, ils établissent un fragment de théorie, dans le but particulier de prouver, que l'une des substances contenues dans le sang veineux, éprouvait une décomposition telle, que par la combinaison de l'oxigène de l'air avec son carbone et son hydrogène, il se formait de l'acide carbonique et de l'eau, et que pendant cette formation, il se produisait en même temps de l'acide acétique et lactique. Ces acides satureraient une portion de l'alcali contenu dans le sang, et expulseraient l'acide carbonique qui lui est combiné; il en résulterait de plus, que le sang artériel contiendrait beaucoup moins de carbonate alcalin que le sang veineux, et que les acides lactique et acétique seraient secrétés de nouveau par la peau et les reins. Pour constater cette hypothèse, les mêmes chimistes essayèrent d'expulser l'acide carbonique contenu dans le sang artériel et le sang veineux, par de l'acide acétique bouillant; ils recueillirent l'acide carbonique dans de l'eau de baryte, et le poids du précipité obtenu servit à déterminer sa quantité. Ils trouvèrent ainsi, dans 10,000 parties de sang artériel, 8,3 d'acide carbonique, et dans la même quantité de sang veineux, 12,3 ou une fois et demie autant.

Quant à cette théorie sur la formation de l'acide acétique dans les poumons, on ne saurait ni la combattre ni l'admettre comme juste. La variation dans les quantités d'acide carbo-

nique dans le sang artériel et veineux exige pourtant de nouvelles recherches; les quantités en sont trop minimes, par rapport à celles du sang employé, pour que des fautes d'expérience n'aient pu occasionner facilement des erreurs. Il faudrait avoir entrepris un grand nombre d'expériences sur le sang de divers individus, pour en confirmer la proportion. La différence entre les quantités d'acide carbonique, quoique parlant en faveur de cette nouvelle théorie, peut du reste avoir d'autres causes. On sait que les liqueurs, dans la chair musculaire, qui constituent la majeure partie des liquides contenus dans le corps, contiennent assez d'acide lactique pour réagir sur le tournesol, et que cet acide libre peut y être envisagé comme étant entré par excrétion. On reconnaît donc suffisamment d'où cet acide peut être arrivé dans les excrétions, sans qu'il soit nécessaire d'admettre une nouvelle source pour en expliquer la formation. *Gmelin* et *Tiedemann* parlent principalement de la formation de l'acide acétique, circonstanee qu'il faut attribuer particulièrement à ce que leur mémoire a été écrit avant que de nouvelles expériences eussent tranché les opinions contradictoires sur la source des acides acétique et lactique, dans l'économie animale.

Urée dans le sang.

La découverte fort importante de *Dumas* et *Prévost*, que l'on peut enlever les reins à un animal, sans le tuer, et qu'on trouve alors au bout de quelques jours de l'urée dans le sang, n'a pas encore été confirmée par aucun physiologiste. *Gmelin* et *Tiedemann* (1), qui ont repris ce travail méritoire, ont constaté l'assertion de *Dumas* et *Prévost*; mais ils n'ont pu réussir à trouver ni de l'urée dans le sang d'un chien en bonne santé, ni du sucre de lait dans celui d'une vache laitière. Ils assurent que 4/10 pour cent d'urée et

(1) Poggend. Annal. XXXI. 303.

1/100 de sucre de lait sont faciles à découvrir, même en n'employant qu'une très-petite quantité de sang pour l'expérience.

Réaction acide du sang.

Hermann (1) a cherché de nouveau à défendre l'opinion qu'il avait avancée et citée dans les Annuaires précédens, que le sang veineux rougissait le tournesol. Cette fois-ci, il veut montrer que cette réaction acide est due à l'acide carbonique libre, contenu dans le sang, et que le sérum possède la propriété de rougir la teinture de tournesol qui y est mêlée, mais de bleuir du papier de tournesol rougi.

Action du sucre sur le sang veineux.

Hegewisch (2) a trouvé qu'un mélange de sucre et de sang veineux, possède, à la manière de quelques sels neutres, la propriété de rétablir le rouge vif du sang artériel.

Sang d'un dauphin.

Le Mahout (3) a examiné au microscope le sang d'un dauphin; il croit y avoir vu une infinité de globules bleuâtres de même diamètre et qui lui semblèrent être une huile, et entre ces globules un grand nombre de grosses bulles d'air.

Expériences sur la respiration, pondérabilité de la force vitale, etc., etc.

Hermann (4) a fait plusieurs expériences physiologiques, 1°. sur la respiration. Il trouva qu'un pinson enfermé dans

(1) Poggend. Annal. 311.
(2) Communication particulière.
(3) Journ. de Pharm. XX. 242.
(4) Poggend. Annal. XXXII. 293.

2050 volumes d'air, jusqu'à sa mort, l'avait diminué jusqu'à 2044 volumes; mais il n'a pas indiqué comment il a fait la correction pour les différences, entre la température de l'oiseau vivant et du volume de l'air, variable après l'emprisonnement et après la mort de l'oiseau, et le refroidissement qui suivit la mort de l'oiseau, et qui doit nécessiter naturellement une contraction de l'air. *Hermann* conclut de cette expérience imparfaite, que l'oiseau dont la taille n'est pas indiquée, avait absorbé 79,1 volume d'azote et exhalé 73,1 volume d'acide carbonique, et transformé 210,9 volumes d'oxigène en acide carbonique. Il reste 1540,4 volumes d'azote et 219,6 volumes d'oxigène. Ce savant déclare que la nature de la respiration, cette action intégrante à la vie, est telle, que suivant le besoin, il s'y absorbe de l'azote, ou qu'il en est exhalé. Il se forme souvent de l'eau, souvent aussi il ne s'en forme pas. De l'oxigène est absorbé ou de l'oxigène se convertit en acide carbonique, ou bien de l'acide carbonique est dégagé.

Lorsque les aliments ne contiennent pas assez d'azote, le sang en absorbe de l'air pour former l'albumine; 2°. sur le changement de poids des matières pendant l'état vivant; 3°. sur la pondérabilité de la force vitale; 4°. sur les altérations des éléments inorganiques et organiques dans les corps pendant l'action vitale; et enfin 5°. sur les sources de la chaleur animale. Les faits que j'ai indiqués concernant les expériences sous le titre 1°, me justifieront suffisamment, pour ne pas entrer dans des détails sur les autres.

Influence des aliments sur la respiration.

Lassaigne (1) et *Yvart* ont fait diverses expériences sur la respiration des cochons d'Inde, nourris de pommes de terre, de carottes et de pain, ayant pour but d'examiner l'influence exercée par la constitution différente des aliments sur l'air

(1) Journ. de Chim. Médic. X. 449.

que le suc gastrique contient beaucoup d'acide hydrochlorique libre. L'eau distillée de ce suc produisit un précipité caillebotenx dans du nitrate d'argent; en outre le suc doit contenir de l'acide acétique, des sels de potasse de soude, de chaux et de magnésie; une substance animale insoluble dans l'eau bouillante, et une autre soluble dans l'eau froide.

Le professeur *Sillimann* a bien voulu m'envoyer un flacon contenant 260 grammes de ce suc gastrique, en me priant d'en faire l'analyse. La substance partie de Newharen, au mois d'avril, n'arriva qu'au mois d'août 1834, à Stockholm, et avait fait le trajet pendant un été excessivement chaud. Néanmoins je la reçus claire, sans aucune odeur et réagissant fortement acide. J'en commençai l'analyse; mais je vis bientôt que je n'avais pas assez de substance pour doser quantitativement toutes les parties, tant organiques qu'inorganiques. Je discontinuais donc mes recherches, ayant la certitude de ne pouvoir les achever. 100 parties évaporées dans le vide sur de l'acide sulfurique, laissèrent 1,269 de résidu solide composé de cristaux de sel marin, et mêlés d'une substance brun-gris sèche.

Titane contenu dans les capsules suprarénales.

O. Rees (1) veut avoir trouvé de l'acide titanique dans les sels retirés des capsules suprarénales. Les recherches qu'il a faites pour reconnaître l'acide titanique semblent exactes; mais la présence de ce corps dans l'économie animale d'une autre manière que par pur hasard, est cependant si peu probable, que de nouvelles recherches sauraient à peine la confirmer.

Examen du suif de mouton.

Dans des recherches sur le suif de mouton, *Lecanu* (2) est

---

(1) Lond. and Edemb. Phil. mag. V. 398.
(2) Annal. de Chimie. LV. p. 192.

tomac et de ses sécrétions est la même sur tous les aliments; la digestibilité d'un aliment ne repose point dans la quantité de ses parties nutritives; le volume de la substance alimentaire est aussi nécessaire à la digestion que ses propriétés nutritives. Souvent on consomme plus de substance alimentaire que ne peut dissoudre le suc gastrique; il en résulte alors un malaise. Les huiles et les graisses s'assimilent difficilement; la digestion s'opère ordinairement trois ou trois heures et demie après le repas; mais l'état de l'estomac et la quantité des mets la modifient. Les aliments introduits diversement dans l'estomac étaient digérés de la même manière que s'ils eussent été mâchés et avalés ensuite. L'albumine et le lait sont d'abord coagulés par le suc gastrique, et ensuite le coagulum en est dissous. La solution dans le suc gastrique (le chyme) est homogène; mais elle varie sous le rapport de la consistance et de la couleur; à la fin de la digestion, il devient acide et sort alors plus rapidement de l'estomac. L'eau et les boissons alcooliques, en général les liquides, disparaissent de l'estomac immédiatement, sans éprouver d'altération de la part du suc gastrique. La température de l'estomac est, pendant la digestion, de + 38,5; le *minimum* en est 37,7 et le *maximum* 39,4. Dans les environs du pylore, l'estomac se trouve de 0,4 degrés plus chaud que dans les autres parties. Il faut encore observer que dans ces expériences, les solutions des aliments dans le suc gastrique n'étaient jamais examinées sous le rapport de leur nature, mais seulement jugées à la vue. *Beaumont* n'avait pas assez de connaissances chimiques pour entreprendre de telles recherches avec détail; mais les données nouvelles qu'il nous fait connaître, consistent dans la détermination de la nature chimique de ces solutions, avec égard spécial aux substances indissoutes et aux changements catalytiques qui s'opèrent peut-être avec les substances dissoutes.

Quelques recherches analytiques faites par *Dunglison* et *Sillimann* sur le suc gastrique en question, confirment le fait que nous ont fait connaître les expériences de *Prout*, savoir :

sement en une masse demi-transparente, non cristalline, de l'apparence de la cire blanche, mais plus cassante et plus friable. Distillée à sec, elle passe avec une légère teinte et le produit principal est de l'acide stéarique. L'alcool ordinaire ne dissout point la stéarine, et celui de 087 pour cent ne la dissout que bouillant, et la dépose par le refroidissement, presqu'entièrement en flocons très-blancs. L'éther bouillant la dissout très-facilement, mais, refroidi jusqu'à $+15°$, il n'en conserve que 1/225 de son poids.

La potasse transforme la stéarine en un savon soluble dans l'alcool et l'eau, et il ne se forme alors que de la glycérine hydratée et de l'acide stéarique. Ce dernier, à l'état hydraté, constitue 0,9866 pour cent, et la glycérine 8 pour cent du poids de la stéarine. Cet acide stéarique possède toutes les qualités du corps décrit par *Chevreuil*; seulement, d'après ce dernier, son point de fusion s'élève à $+70°$, tandis que *Lecanu* ne trouva, pour son acide, que $+64$. La combustion de la stéarine donna les nombres suivants:

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.......	78,029	73	78,02
Hydrogène......	12,387	140	12,20
Oxigène........	9,584	7	9,78.

Ce qui donne les formules suivantes :

1 at. d'acide stéarique=...... $70C+134H+5O$

1 at. de glycérine=.......... $3C+6H+2O$

$73C+140H+7O$.

D'où il résulte que, dans la saponification, il n'arrive rien d'autre qu'une combinaison de l'acide stéarique avec la base, et de la glycérine avec 1 atome d'eau, formant de la glycérine hydratée.

Cette hypothèse consolide fortement l'opinion avancée par *Chevreuil*, déjà il y a long-temps, que la composition des huiles était analogue à celle des éthers, et qu'elles pouvaient être

des combinaisons d'acides gras anhydres, avec la glycérine également anhydre. *Lecanu* cherche aussi à rendre probable que tous les acides gras, tant fixes que volatils, forment, avec la glycérine, des graisses particulières; ainsi, si, par exemple, on ne parvient pas à obtenir une élaïne, qui soit décomposée seulement en acide oléique et en glycérine, sans mélange d'acide margarique, une butyrine, qui ne fournirait que de l'acide butyrique et de la glycérine, la cause en serait due à l'insuffisance des moyens chimiques, servant à les séparer des autres corps gras particuliers. Du reste, *Lecanu* regarde la stéarine comme une partie de la plupart des graisses animales; peut-être réussira-t-on à la découvrir dans le règne végétal; à cet égard, il cite, comme exemple, la graisse solide des noix de muscade. La stéarine de *Chevreuil* contient donc la substance que nous venons de décrire en combinaison, avec un autre corps gras soluble, que *Lecanu* propose de nommer *margarine*. Cette graisse se rencontre avec l'élaïne, dans la solution éthérée obtenue par expression; elle se dépose par l'évaporation, et on la purifie des parties liquides, en la pressant. On l'obtient alors telle que son point de fusion tombe entre $+47$ et $+48°$; cependant *Lecanu* ne put observer, dans la saponification, que la formation d'acide stéarique, et non celle d'acide margarique; mais il déclare n'avoir pas examiné suffisamment ce corps gras solide.

Urine des tortues.

J. Müller et *Magnus* (1) ont examiné le liquide renfermé dans la vessie urinaire d'une tortue de terre (testudo nigra), après sa mort. Ils y trouvèrent beaucoup d'acide urique, pas d'acide benzourique, et très-peu, mais pourtant une quantité distincte d'urée.

---

(1) Archiv. für Anatomie. Physiologie. u. coissinsch. Médic. v. Müller, I. 244.

Analyse de l'acide urique.

Liebig (1), de même que *Mitscherlich* (2), a soumis l'acide urique à une nouvelle analyse, et a obtenu le résultat suivant

	Liebig.	*Mitscherlich.*	Atomes.	Calcul.
Carbone......	36,083	35,82	5	36
Hydrogène....	2,441	2,38	4	2,36
Azote........	33,361	34,60	4	33,37
Oxigène......	28,126	27,20	3	28,27.

Son atome pèse donc 10,61,216. Les urates, pris pour neutres jusqu'à présent, seraient, d'après ce poids atomique, des sels acides. Il est donc très-probable que l'atome de l'acide est double, c'est-à-dire $=C^{10}H^{8}N^{8}O^{6}$.

Analyse de l'acide hippurique.

L'acide benzourique, nommé hippurique par *Liebig*, a été analysé par lui (3), *Mistcherlich* (4) et *Dumas* (5); voici leurs résultats :

	Liebig.	*Mitscherlich.*	*Dumas.*	At.	Calcul.
Carbone......	60,742	60,63	60,5	18	60,76
Hydrogène....	4,959	4,98	4,9	18	4,92
Azote........	7,816	7,90	7,7	2	7,82
Oxigène......	26,483	26,49	26,9	6	26,50.

On peut donc considérer cet acide comme composé de

1 at. acide benzoïque........ $14C+10H+\quad 3O$

1 at. d'un corps =.......... $4C+\ 8H+2N+3O$

$18C+18H+2N+6O.$

(1) Annal. des Pharm. X. 47.
(2) Poggend. Annal. XXXIII. 335.
(3) Annal. des Pharm. XII. 20.
(4) Poggend. Annal. XXXIII. 335.
(5) Annal. de Chim. et de Phys. LVII. 327.

L'atome de cet acide pèse 2266,8. *Dumas* observe que l'acide benzourique se décompose par les chlorites, en acide benzoïque, et, selon toute vraisemblance, en acide formique et ammoniaque. Il croit, par conséquent, qu'en employant du chlorure de chaux comme moyen de purification, ce sel donne naissance à de l'acide benzoïque. De plus, il indique qu'en faisant évaporer un peu rapidement l'urine des bêtes à corne, cet acide est changé en acide benzoïque, et constitue alors le corps, qui est précipité par l'acide sulfurique, et qui serait aussi précipité par l'acide hydrochlorique. Il pense de même que *Fourcroy* et *Vauquelin* avaient peut-être obtenu, dans leurs expériences, de l'acide benzoïque et non de l'acide benzourique. De nouvelles expériences doivent nous apprendre quelle valeur nous devons attacher à cette dernière modification de l'acide benzourique.

Urine sentant le musc.

Chevallier (1) décrit quelques cas où il trouva que l'urine sentait le musc. Cette odeur était encore distincte long-temps après la disparition de l'odeur urineuse. Il n'a point trouvé de substance particulière à laquelle on pût attribuer cette odeur.

Incubation des œufs dans des gaz libres d'oxigène.

Schwann (2) a fait des expériences sur l'incubation des œufs dans des gaz libres d'oxigène, par exemple, dans l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique et le vide. Ses résultats appartenant plutôt à la physiologie, je rapporterai seulement qu'il a fait voir que le commencement de l'incubation a lieu pendant 24 heures dans l'hydrogène, l'azote, et même dans le

---

(1) Journ. de Ch. médicale. X. 151.
(2) Archiv. für. Anatomie, Physiologie, etc. v. Müller, I. 121.

vide, et qu'elle s'achève ensuite dans l'air. Au bout de 30 heures, il n'est plus possible de rappeler les phénomènes vitaux; pendant ce temps, il y a un dégagement continuel d'acide carbonique.

Rapport entre la chaux des œufs et celle des petits fraîchement éclos.

Dans l'Annuaire de 1825, j'ai parlé des expériences de *Prout* (1) ayant pour but d'examiner comment la chaux venait dans les os du poulet fraîchement éclos, et par lesquelles ce chimiste ne put parvenir à découvrir une quantité correspondante de chaux dans les œufs, circonstance qui lui suggéra la conclusion qu'elle était formée peut-être par l'action vitale. *Lassaigne* a répété ces expériences, mais avec bien moins de soin et a obtenu le même résultat, savoir : que les poulets nouvellement éclos contiennent bien plus de phosphate de chaux que les œufs, la coque non comprise, de laquelle les deux chimistes pensent qu'elle ne leur fournit pas de chaux. Mais justement dans l'inexactitude des recherches et la confirmation de ce rapport probablement erroné, se déclare l'insuffisance de ses recherches. Car si la chaux de la coque peut être dissoute et conduite par la liqueur de l'œuf dans le corps des individus, le mot de l'énigme est trouvé. Cette dernière hypothèse n'est certainement plus invraisemblable, quand on se rappelle le fait constaté, que l'eau dans laquelle on a fait cuire des œufs, contient tant de carbonate de chaux, qu'il reste, après l'évaporation, une croûte pulvérulente.

Principe colorant de murex brandaris.

Bizio (2) dit que le principe colorant de la pourpre (murex

(1) Journ. de Ch. méd. X. 193.
(2) Idem. X. p. 99.

brandaris) est un liquide secrété par un organe particulier du mollusque. C'est un liquide incolore, qui, exposé à la lumière solaire diffuse, teint d'abord en jaune citron, ensuite en vert clair, vert émeraude, azur, rouge, et finalement, au bout de 48 heures, en très-beau pourpre; mais il ne parcourt ces nuances que lorsqu'on l'empêche de dessécher. Placé, par exemple, sur du papier gris qui absorbe l'humidité en laissant un mucilage, il ne produit ces changements de couleur, que si on fait regonfler le mucilage par de l'eau. Ce changement de couleur n'a pas lieu à l'ombre, et il s'opère plus facilement à la lumière diffuse qu'aux rayons directs du soleil. Le pourpre est noir après la dessiccation, à peu près comme du sang séché; en poudre, il est d'un rouge vif; il sent l'assafœtida. Le pourpre est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et les alcalis caustiques; chauffé avec l'hydrate de potasse, ce dernier en extrait une substance mucilagineuse et un corps jaunâtre, tandis que le principe colorant reste indissous. Les acides minéraux étendus ne l'altèrent guère. L'acide nitrique seulement le colore en écarlate. L'acide sulfurique concentré laisse la couleur avec tout son éclat, et extrait des corps étrangers, de sorte qu'au commencement le principe colorant paraît décomposé. L'acide nitrique concentré convertit la couleur en jaune doré. Le chlore la détruit et la blanchit. *Bizio* suppose, en outre, dans la pourpre, un léger contenu de cuivre.

Dulk (1) a analysé les calculs cancéreux, et a trouvé : 11,43 parties de substances animales, solubles dans l'eau, 4,33 d'une substance cartilagineuse, 1,30 parties phosphate de magnésie, 17,30 phosphate basique de chaux, 63,16 carbonate de chaux, 1,41 carbonate de soude, et 1,07 de perte.

Le même chimiste (2) a examiné aussi le contenu de l'estomac d'une écrevisse, où il trouva un acide libre qu'il reconnut pour de l'acide hydrochlorique.

---

(1) Journ. für Pract. Chimie. III. 309. (2) Ibid. p. 313.

Analyse des escarbots.

Hornung et *Bley* (1) ont examiné le carabus auratus et le scarabeus nasicornus. Je renvoie, pour les résultats, à leur mémoire; car ils ne nous font connaître aucune substance particulière inhérente aux insectes. Ils trouvèrent de l'acide formique libre dans les deux espèces, et, dans le carabus, une huile volatile qui est la cause de son odeur.

Produits morbides. Concrétion dans l'œil humain.

Wurzer (2) a analysé une concrétion formée dans les yeux d'un homme aveugle; elle contenait 11,9 p. d'une graisse claire, butyreuse, 5,9 de substance animale soluble et de sel marin, 3,0 de phosphate de chaux, combinés à une substance animale, 20,3 de mucilage, 44,9 de phosphate de chaux, 8,4 de carbonate de chaux, 1,1 de carbonate de magnésie, 0,9 de peroxide de fer, 3,0 d'eau, et 0,6 perte.

Calculs de bile.

Bley (3) a examiné des calculs de bile, nageant dans une espèce de bouillie; les calculs consistaient de 80,0 de graisse do calcul de bile, 1,3 phosphate de chaux, 1,0 de phosphate d'ammoniaque et de magnésie, o5 de silice, 0,3 d'oxide de manganèse et 13 d'eau. Le liquide qui les renfermait était de la salivine (?!) avec du phosphate et du sulfate de potasse, et contenait, en outre, une variété de fibrine (?) et une graine jaunâtre.

Brandes (4) a examiné le contenu d'un tumor sisticus sur la ganache d'un cheval; il trouva 86,5 parties de carbonate de chaux, 0,90 de carbonate de magnésie, 5,70 de phosphate de chaux (avec du fer), 3,9 d'une substance mucilagineuse insoluble dans l'eau, 2,5 d'eau, et 0,55 perte.

---

(1) Journ. für Pract. Chimie. III. 289. (2) Ibid. III. p. 38. (3) Ibid. p. 115. (4) Annal. de Pharm. X. 229.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE INORGANIQUE.

Métalloïdes.

Métaux. 37

Métaux formant des alcalis.

Substances végétales indifférentes.

Huiles volatiles.

Résines.

FIN DE LA TABLE.

61
Article *Ta-*

l'Escaut sont
nd et Alost.
de 288 mille
2 mille 888
arts carrées).
ares 97 ares
ectares 1 are
10 mille 328
tenans à des

8 individus,
ée.
l'an XI, se
76 francs;

,000fr. »c.

,200 »
,008 »
,056 »

,912 »
,176fr. »c.

produit toutes sortes de
lin et offre de beaux pâ
beaux chevaux.

ARRONDISSEM

Contenant 41 Communes
...ces de Paix : Assenè
l'Ecluse, Oosth
La populati

Nouveaux Ouvrages qui paraissent chez le même Libraire.

DICTIONNAIRE TECHNOLOGIQUE DES ARTS ET MÉTIERS, 22 vol. de texte in-8° et 42 livraisons de pl., prix broché. 270 fr.

DICTIONNAIRE UNIVERSEL DES ARTS ET MÉTIERS, 6 vol. 45 fr.
in-8° de texte et 42 livraisons de pl., prix, pour Paris,

TRAITÉ DE LA FABRICATION ET DU RAFFINAGE DES SUCRES de Cannes, de Betteraves, Sucre candi, Sucre d'orge, de pomme, etc.; 4 fr.
par PAYEN; manufacturier-chimiste. Un volume in-8°.

TRAITÉ DES MOYENS DE RECONNAITRE LES FALSIFICATIONS des Drogues simples et composées; par BUSSY et BOUTRON-CHARLARD. 7 fr.
Un vol. in-8°.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DES RÉACTIFS CHIMIQUES, par PAYEN 15 fr.
et CHEVALLIER; 3e édition. Deux vol. in-8°, avec planches.

COURS DE CHIMIE ÉLÉMENTAIRE ET INDUSTRIELLE, appliquée aux Sciences, aux Arts et à l'agriculture; par PAYEN. Deux vol. in-8°, 15 fr.
fig.

COURS DE CHIMIE, à l'usage des Élèves de l'École de Saint-Cyr; par 1 vol. in-8°, fig., prix 8 fr. 50 c.
COLIN, professeur à ladite École,

TRAITÉ DES ESSAIS PAR LA VOIE SÈCHE, OU DES PROPRIÉTÉS ET DE LA COMPOSITION DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES ET DES COMBUSTIBLES, à l'usage des Ingénieurs des mines, des exploitans et des directeurs d'usines, par M. BERTHIER, professeur à l'École des Mines de Paris. Deux vol. gr. in-8° avec pl. 20 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE, par BERZELIUS, 8 vol. in-8°, prix br. 56 fr.

TRAITÉ DE LA POMME DE TERRE, sa culture et ses divers em- 3 fr. 25 c.
plois, par PAYEN et CHEVALLIER, in-8°.

NOUVEAU DISPENSAIRE de DUNCAN, traduction française sur la 12 fr.
dernière édition anglaise, 2 vol. in-8°.

ANNUAIRE DES SCIENCES CHIMIQUES pour 1836, ou rapport sur les progrès des sciences naturelles, présenté à l'Académie de 4 fr.
Sinkohn, par Berzélius, traduit par H. D.

MÉTALLURGIE PRATIQUE DU FER, ou Atlas des machines, appareils et outils actuellement employés à la fabrication de la fonte du fer; par LE BLANC et VALTER. 40 livraisons texte et planches, à 12 fr. la livraison pour Paris.

Paris. — Imprimerie d'AMÉDÉE SAINTIN, rue Saint-Jacques, 38.